

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 781**

51 Int. Cl.:

C09K 21/04 (2006.01)

D06M 11/72 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/568 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2012 PCT/EP2012/000868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO2012119717**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012 E 12707235 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2683793**

54 Título: **Uso de un estabilizador para preparar compuestos para revestimientos retardantes de llama sin halógenos que contienen polifosfato de amonio**

30 Prioridad:

05.03.2011 DE 102011013222

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

24.04.2017

73 Titular/es:

**BK GIULINI GMBH (100.0%)
Giulini Strasse 2
67065 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STAFFEL, THOMAS;
STRAUB, JÜRGEN y
SCHMITT, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 609 781 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

Uso de un estabilizador para preparar compuestos para revestimientos retardantes de llama sin halógenos que contienen polifosfato de amonio

5 Esta invención se refiere al uso de un estabilizador que mejora claramente la compatibilidad del aglutinante (dispersión polimérica) con el polifosfato de amonio líquido, también conocido por su abreviatura APP, en un compuesto para revestimientos retardantes de llama.

El polifosfato de amonio líquido actúa como un agente retardante de llama activo en este compuesto para revestimientos retardantes de llama. Los compuestos para revestimientos retardantes de llama son adecuados para toda clase de productos textiles, y también para papel, piel y materiales fibrosos.

10 Se trata de distintos compuestos químicos que se encuentran, por ejemplo, en carcasas de plástico de televisores y ordenadores, productos textiles del hogar, y espumas de aislamiento y de montaje.

En el estado de la técnica existen los siguientes tipos de productos retardantes de llama:

- retardantes de llama halogenados
- retardantes de llama basados en nitrógeno
- 15 • retardantes de llama organofosforados
- retardantes de llama inorgánicos

20 La combustión de los productos textiles es un fenómeno muy frecuente, por ejemplo, en viviendas en las que se encuentran alfombras, muebles o productos textiles domésticos. No obstante, la ropa, especialmente de bomberos, niños o de personal de cocina, también se expone frecuentemente al peligro del fuego. En muchos procesos industriales los productos textiles, que tienen que ser ignífugos, desempeñan un papel importante. En los medios de transporte públicos también supone un requisito de seguridad importante que las fundas de los asientos y las tapicerías, así como los recubrimientos del suelo, sean resistentes a las llamas.

25 Cuando se tiene que hacer frente a un material textil ya en combustión existen varias posibilidades para evitar una mayor combustión: se puede proceder simplemente a la extinción con agua o arena, o también con una manta o con los denominados extintores de polvo, en cuyo interior suele haber hidrogenocarbonato de sodio a presión de dióxido de carbono. En este caso, el mecanismo de la extinción consiste en ahogar la llama al liberar el dióxido de carbono que se forma por la descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio. El efecto retardante de llama mediante retardantes de llama que contienen fósforo se genera principalmente formando una capa de cubrimiento y mediante una formación de agua en la fase condensada. Las pinturas intumescentes que contienen 30 un polifosfato de amonio en polvo hacen efecto principalmente formando una espuma aislante contra el calor.

En el estado de la técnica se conocen compuestos para revestimientos retardantes de llama para productos textiles o materiales como los nombrados anteriormente. Además de, por ejemplo, un retardante de llama activo con halógenos, contienen un aglutinante. El aglutinante suele ser una dispersión polimérica acuosa formada, por ejemplo, por los polímeros poliuretano, poliacrilato o los copolímeros de cloruro de vinilo. Como componentes 35 adicionales, estos compuestos contienen adyuvantes, como reticulantes, estabilizadores de espuma, espesantes y agentes retardantes de llama activos, como por ejemplo, compuestos orgánicos de bromo y/o de cloro. Estos agentes son en parte problemáticos desde un punto de vista ecológico, sobre todo los retardantes de llama que contienen bromo, entre los que se encuentran los éteres de difenilo polibromados (PBDE), el tetrabromo bisfenol A (TBBPA) y el hexabromociclododecano (HBCD). Estos se llevan empleando desde hace tiempo en el medio ambiente, pero son persistentes y, en parte, bioacumulables, es decir, se acumulan en los seres vivos. El TBBPA y el HBCD son tóxicos para los organismos acuáticos. Ya se ha demostrado la presencia del DecaBDE, el TBBPA y el HBCD en la leche materna y en la sangre del ser humano. Se sospecha que el DecaBDE y el HBCD tienen efectos tóxicos a largo plazo. Se han puesto en marcha varios decretos legislativos para retirar estos productos del mercado.

45 Los retardantes de llama que contienen organofósforo, de forma típica, los ésteres aromáticos y alifáticos del ácido fosfórico, como por ejemplo, los nombrados abajo, también son un problema para el medio ambiente. A continuación se nombran algunos ejemplos:

- TCEP (fosfato de tris(cloroetilo))
- TCPP (fosfato de tris(cloropropilo))
- 50 • TDCPP (fosfato de tris(dicloroisopropilo))
- TPP (fosfato de trifenilo)
- TEHP (fosfato de tris(2-etilhexilo))

- TKP (fosfato de tricresilo)
- ITP («fosfato de trifenilo isopropilado»), fosfato de mono, bis y tris(isopropilfenilo) de distintos grados de isopropilación
- RDP (resorcinol bis(difenilfosfato))
- BDP (bisfenol A bis(difenilfosfato))

Estos retardantes de llama se emplean, por ejemplo, en espumas de poliuretano duras y blandas, como en muebles tapizados, asientos de vehículos o en materiales de construcción.

Entre los retardantes de llama inorgánicos conocidos se encuentran, por ejemplo:

- El hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), el retardante de llama más empleado a nivel mundial (también conocido como ATH por las siglas de «aluminio de trihidrato» en inglés). Tiene un efecto refrigerante y diluyente de gas por la formación de agua, pero se tiene que añadir en grandes proporciones (de hasta un 60 %).
- El hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, MDH, «dihidrato de magnesio») es un retardante de llama mineral con una resistencia térmica más elevada que el ATH, pero con el mismo efecto.
- El sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) y el fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) diluyen el gas en la llama formando amoniaco (NH_3), que se quema hasta formar agua y distintos nitrógenos y, de esa forma, elimina el oxígeno de la llama. Al mismo tiempo provocan la formación de una capa protectora mediante los ácidos sulfúricos (H_2SO_4) o ácidos fosfóricos (H_3PO_4) resultantes, que, como una de sus funciones, pueden interrumpir la reacción en cadena por radicales. Además, los ácidos no son combustibles, son muy higroscópicos y cuentan con altos puntos de ebullición. Por ello, se condensan en la zona más fría de la llama y se depositan en el material. Mediante la formación de agua, el ácido fosfórico forma además ácidos meta y polifosfóricos que cuentan con puntos de ebullición aún más altos.
- El fósforo rojo forma una capa de ácidos fosfóricos y polifosfóricos en la superficie y hace que esta se hinche (intumescencia). Esta capa actúa de forma aislante y protege el material de la entrada de oxígeno. Los fosfatos formados en esta fase tienen las mismas propiedades que los polifosfatos de amonio procedentes del fosfato de amonio.
- El trióxido de antimonio (Sb_2O_3) solo actúa como sinergista cuando se combina con retardantes de llama halogenados. Una desventaja es su efecto catalítico en la aparición de dioxinas en una combustión.
- El pentóxido de antimonio (Sb_2O_5), de forma similar al Sb_2O_3 , actúa como sinergista.
- Los boratos de zinc (véase Boratos) actúan de forma refrigerante y diluyente de gas mediante, entre otros, la liberación de agua del borato. No obstante, los compuestos de zinc también pueden actuar de forma sinérgica y sustituir parcialmente el trióxido de antimonio, más peligroso.
- La cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se utilizaba durante la II Guerra Mundial como retardante de llama para la madera de las estructuras de los techos. Primero se une al dióxido de carbono del aire formando agua y se transforma en carbonato de calcio (CaCO_3). Como pintura de protección dificulta la entrada de oxígeno.

También se conocen soluciones de polifosfato de amonio como retardantes de llama activos. En DE 10 2008 021 027 se presentan soluciones de polifosfato de amonio solubles. Estas soluciones son muy adecuadas para el objeto nombrado anteriormente, a saber, equipar productos textiles de todo tipo para que sean ignífugos. Sin embargo, aplicándolas solo a los productos textiles como solución acuosa no pueden penetrar con la suficiente profundidad en las fibras, e incluso si se utilizan para tratar los productos textiles, estos se volverían muy rígidos y pesados, y tendrían manchas y muy malas propiedades de uso. Con el tiempo, el polifosfato de amonio se elimina de las estructuras textiles mediante el lavado.

En DE69111195T2 se describió un compuesto retardante de llama para tejidos de algodón o productos textiles en general y un método para aplicar este compuesto. Particularmente, la tarea consistía en proporcionar un denominado revestimiento posterior de los productos textiles (back coating) y un compuesto adecuado para el mismo.

En US 3775 315 A se divulga un método para preparar polifosfatos de amonio con los compuestos de partida urea y ácido fosfórico. Este método se diferencia de los métodos del estado de la técnica, véase columna 1, a partir de la línea 26 y ss. Los productos preparados según el método de la patente US se pueden utilizar en abonos líquidos, entre otros, como polifosfatos de amonio modificados, o bien en su forma insoluble como sustancias ignífugas en las denominadas pinturas intumescentes y en extintores.

En US 5.212.272 se describen polímeros poliacrílicos adecuados como aditivos para productos textiles. Estos polímeros no son ni contienen polifosfatos de amonio según la presente invención, si bien se pueden usar también como sustancias ignífugas para productos textiles, véase Ej. 17, columna 16, líneas 38 y ss.

ES 2 609 781 T3

Por ello, para el tratamiento de los productos textiles se tiene que utilizar siempre un compuesto para revestimientos retardantes de llama adecuado, que comprenda, entre otros, el aglutinante (dispersión polimérica) y un polifosfato de amonio líquido.

5 Las principales sustancias de partida son monómeros de plásticos, coloides protectores y/o emulsionantes e iniciadores. Los aglutinantes correspondientes se obtienen en forma de dispersión polimérica mediante una polimerización de los monómeros. Estos aglutinantes son los responsables de la adherencia mejorada a los sustratos del compuesto para revestimientos retardantes de llama.

10 No obstante, los aglutinantes (dispersiones poliméricas) con base de poliuretano, acetato de vinilo o poliacrilato son incompatibles con el polifosfato de amonio, ya que se produce una coagulación o floculación irreversible. Supuestamente, esta coagulación se produce debido a un deterioro del sistema estabilizador formado por un coloide protector o emulsionante.

Por ello, existía la tarea de encontrar una posibilidad de superar esta incompatibilidad de los dos componentes, a saber, del polifosfato de amonio líquido y del aglutinante (dispersiones poliméricas).

15 Sorprendentemente, se determinó que al utilizar un sulfonato de alquilbenceno que se añade al aglutinante (dispersión polimérica) ya no aparecía el fenómeno de la coagulación y de la floculación, las dispersiones poliméricas se podían manejar correctamente y los compuestos para revestimientos retardantes de llama preparados con ellas se podían aplicar homogéneamente a todos los sustratos de forma duradera.

La invención se especifica más detalladamente mediante las reivindicaciones incluidas a continuación:

20 1. Uso de sal sódica, potásica y/o amónica del ácido p-cumenosulfónico como estabilizador del aglutinante en compuestos para revestimientos retardantes de llama que contienen polifosfato de amonio líquidos y sin halógenos, en donde dicha sal se incluye en los compuestos en cantidades de 1:10 a 1:30 en base al aglutinante (dispersión polimérica).

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación del aglutinante (dispersión polimérica) con el polifosfato de amonio líquido (APP) en la dispersión es de 1,3:1 a 1:5.

25 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el polifosfato de amonio líquido (APP) se puede obtener mezclando un ácido polifosfórico del compuesto ($H_{n+2} P_n O_{3n+1}$), con $n= 1$ a 50 y una distribución de los iones de fosfato de P1 a P3 de hasta un 20 % en peso y P4 a P50 de un 70 a un 90 % en peso, con una solución acuosa de amoniaco de un 10 a un 30 % en peso y/o con amoniaco a un máximo de hasta 60 °C y hasta alcanzar un valor del pH en el intervalo de 6,5, a 7,5, y enfriando la solución así obtenida a temperatura ambiente de forma que el resultado sea un polifosfato de amonio claro y líquido de la fórmula $(NH_4PO_3)_n$, con $n=1$ a 50 y con un contenido de sustancias sólidas de hasta un 50 % en peso, con un valor del pH de 6,5 a 7,5 y una densidad de 1,1 a 1,3 g/ml, y una proporción de P4 a P50 de un 60 a un 90 % en peso, preferiblemente, de un 70 a un 80 % en peso.

35 4. Uso de los compuestos para revestimientos retardantes de llama según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que estos compuestos se aplican a los sustratos mediante empapado, pulverización, inmersión, impregnación y aplicación con raqueta en una cantidad de 10 a 500 g/m².

Estos compuestos están disponibles en el mercado.

40 En el marco de la presente invención, solo se entienden por polifosfato de amonio líquido aquellos compuestos que se han preparado en el estado líquido, es decir, ninguna solución que se obtenga de la disolución en agua de un polifosfato de amonio sólido en polvo, puesto que la solubilidad es muy baja, siendo únicamente de un 1 %.

Estos sulfonatos de alquilbenceno estabilizan el aglutinante (dispersión polimérica) para que no se produzca una coagulación en los compuestos para revestimientos retardantes de llama.

45 El sustrato textil tratado con este tipo de compuesto presenta sobre todo un tacto prácticamente igual de suave. Ello ofrece buenas propiedades de uso de las prendas de vestir fabricadas con el mismo o una buena procesabilidad de los productos textiles, por ejemplo, en la fabricación de fundas para el automóvil o para muebles. En general, la invención se refiere al equipamiento de productos textiles de toda clase, como tejidos, género tricotado, género de punto, tejidos sin ondulación y materiales no tejidos con base de fibras naturales, como fibras vegetales, fibras de celulosa, fibras de proteína vegetal, fibras de papel de pasta de celulosa, fibras de caucho y fibras de alginato, así como fibras animales, como la lana y el pelo, la piel y las fibras de piel, las fibras con base de 50 fibras químicas, las fibras por polimerización, las fibras por policondensación y las fibras por poliadiación.

ES 2 609 781 T3

Según la invención, el ácido p-culmenosulfónico se adecua preferiblemente en forma de sus sales Na y/o K como estabilizador para el aglutinante (dispersión polimérica) en los compuestos para revestimientos retardantes de llama.

Fórmulas según la invención:

- | | | |
|----|------|--|
| 1. | 20 g | Dispersión de poliuretano Hydran® HW 930 (aglutinante) |
| | 2 g | Sulfonato de cumeno de sodio (estabilizador) |
| | 20 g | Polifosfato de amonio líquido según la reivindicación 3 |
| | 10 g | Agua desionizada |
| 2. | 20 g | Dispersión de poliuretano Evafanol® HA-107 C (aglutinante) |
| | 2 g | Sulfonato de cumeno de sodio (estabilizador) |
| | 20 g | Polifosfato de amonio líquido según la reivindicación 3 |
| | 10 g | Agua desionizada |
| 3. | 20 g | Dispersión de acrilato Acronal® A 509 (aglutinante) |
| | 2 g | Sulfonato de cumeno de sodio (estabilizador) |
| | 20 g | Polifosfato de amonio líquido según la reivindicación 3 |
| | 10 g | Agua desionizada |
| 4. | 20 g | Dispersión de etileno y acetato de vinilo Mowilith® LDM 1880 (aglutinante) |
| | 2 g | Sulfonato de cumeno de sodio (estabilizador) |
| | 20 g | Polifosfato de amonio líquido según la reivindicación 3 |
| | 10 g | Agua desionizada |

5

Hydran® HW930

Empresa DIC

Evafanol® HA-107 C

Empresa Nicca Chemical Co.

Acronal® A 509 (aglutinante)

Empresa BASF

Mowilith® LDM 1880

Empresa Celanese

En las Tablas 1 y 2 siguientes se muestran los resultados de los ensayos de combustión en laboratorio.

Ensayo 1

Se empaparon bandas de algodón del mismo tamaño con las distintas soluciones y después se secaron. Se expusieron las bandas secas a una llama de gas intensa con una temperatura de aproximadamente 500 °C y se mantuvieron aproximadamente 1 minuto en la llama de gas de combustión a aproximadamente 450 a 600 °C.

5 **Tejido de algodón impregnado**

Tamaño 2 cm x 20 cm, peso aprox. 180 g/m²

	Cantidad aplicada	Comportamiento frente a la combustión	Grado de destrucción del tejido
Polifosfato de amonio líquido	60 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	tejido quemado pero estructura intacta
Fórmula 1	125 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	tejido quemado pero estructura intacta
Fórmula 2	120 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	tejido quemado pero estructura intacta
Fórmula 3	125 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	tejido quemado pero estructura intacta

Ensayo 2

Género de punto impregnado en polietileno, tamaño 3 cm x 20 cm, peso aprox. 365 g/m²

	Cantidad aplicada	Comportamiento frente a la combustión	Grado de destrucción del género de punto
Polifosfato de amonio líquido	130 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	género de punto fundido
Fórmula 1	220 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	género de punto fundido
Fórmula 2	220 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	género de punto fundido
Fórmula 3	230 g/m ² seco	se extingue al apartar de la llama	género de punto fundido

Resumen de los resultados

10 El problema de combinar un polifosfato de amonio líquido con un aglutinante para un equipamiento retardante de llama sin que tenga como resultado un deterioro del aglutinante en forma de coagulación se resolvió añadiendo sulfonato de cumeno de sodio.

15 Las propiedades retardantes de llama del polifosfato de amonio líquido no se ven afectadas por ello. El sistema, compuesto por APP líquido, aglutinante y el estabilizador según la invención, p. ej. sulfonato de p-cumeno, se puede introducir de forma ideal en los compuestos para revestimientos retardantes de llama, o estos compuestos se pueden aplicar de manera homogénea y sin problemas a los sustratos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de sal sódica, potásica y/o amónica del ácido p-cumenosulfónico como estabilizador del aglutinante en compuestos para revestimientos retardantes de llama que contienen polifosfato de amonio líquidos y sin halógenos, en donde dicha sal se incluye en los compuestos en cantidades de 1:10 a 1:30 en base al aglutinante (dispersión polimérica).
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación del aglutinante (dispersión polimérica) con el polifosfato de amonio líquido (APP) en la dispersión es de 1,3:1 a 1:5.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el polifosfato de amonio líquido (APP) se puede obtener mezclando un ácido polifosfórico del compuesto ($H_{n+2} P_n O_{3n+1}$), con $n= 1$ a 50 y una distribución de los iones de fosfato de P1 a P3 de hasta un 20 % en peso y P4 a P50 de un 70 a un 90 % en peso, con una solución acuosa de amoniaco de un 10 a un 30 % en peso y/o con amoniaco a un máximo de hasta 60 °C y hasta alcanzar un valor del pH en el intervalo de 6,5, a 7,5, y enfriando la solución así obtenida a temperatura ambiente de forma que el resultado sea un polifosfato de amonio claro y líquido de la fórmula $(NH_4PO_3)_n$, con $n=1$ a 50 y con un contenido de sustancias sólidas de hasta un 50 % en peso, con un valor del pH de 6,5 a 7,5 y una densidad de 1,1 a 1,3 g/ml, y
15 una proporción de P4 a P50 de un 60 a un 90 % en peso, preferiblemente, de un 70 a un 80 % en peso.
4. Uso de los compuestos para revestimientos retardantes de llama según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que estos compuestos se aplican a los sustratos mediante empapado, pulverización, inmersión, impregnación y aplicación con raqueta en una cantidad de 10 a 500 g /m².