

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 009**

51 Int. Cl.:

C08B 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2014 PCT/IB2014/063678**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15019272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2014 E 14780573 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 3030583**

54 Título: **Sustrato de celulosa con propiedades anti-llama y procedimiento de producción relativo**

30 Prioridad:

05.08.2013 IT TO20130670

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

02.10.2017

73 Titular/es:

TORCITURA PADANA S.P.A. (50.0%)

Via Ponte Vecchio 11

27017 Pieve Porto Morone (PV), IT y

ZANOLO S.P.A. (50.0%)

72 Inventor/es:

TONANI, ALBERTO;

NOVELLO, ANDREA;

SIRNA, CALOGERO y

GIANNATEMPO, SIMONE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 635 009 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

Sustrato de celulosa con propiedades anti-llama y procedimiento de producción relativo

Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere a un procedimiento para conferir propiedades anti-llama a un sustrato de celulosa y el sustrato relativo.

Antecedentes tecnológicos

Las fibras de celulosa se forman principalmente a partir de celulosa, y su reactividad química está determinada por la presencia de numerosas unidades de glucano unidas entre sí en la posición 1,4, tal como se muestra en la Figura 1^{2,6}.

10 La estructura química de las fibras de celulosa mostrada esquemáticamente en la Figura 1 muestra que los grupos hidroxilo 2-OH, 3-OH y 6-OH presentes en cada unidad de glucano están disponibles para reacciones químicas similares a las reacciones en las que pueden participar^{2,6} alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

15 Las fibras de celulosa se asocian entre sí a través de la formación de enlaces intermoleculares de hidrógeno (mostrados esquemáticamente en la Figura 2); tales uniones dan lugar a estructuras conocidas como microfibrillas que se organizan en macrofibrillas que, a su vez, se organizan en fibras.

Los productos químicos con acceso a los poros internos de la fibra descubrirán que muchos sitios potencialmente reactivos no están disponibles debido a su implicación en los puentes de hidrógeno mencionados anteriormente.

La reactividad de los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa, tal como se determina mediante la medición de la cinética química, está en el orden 2-OH > 3-6-OH >> OH^{2,6}.

20 Debido a que las fibras de celulosa se usan ampliamente en la producción de complementos textiles para el hogar para espacios privados y públicos (tales como teatros, cines, salas de conferencia, etc.), la investigación se ha centrado en la mejora de las propiedades anti-llama de las fibras de celulosa.

La combustión tiene lugar cuando existe:

- un combustible;
- 25 - un comburente, comúnmente oxígeno en el aire; y
- una fuente térmica capaz de promover los cambios físicos y químicos en el comburente de manera que inicie la combustión del combustible.

A partir de este momento, el fenómeno de la combustión se autoalimenta mediante el calor producido.

30 Una etapa importante en la combustión de fibras de celulosa es la formación inicial del producto de despolimerización de levoglucosano, tal como se ilustra en la Figura 3.

El levoglucosano es el precursor de los inflamables volátiles, que son los principales contribuyentes a la velocidad de propagación de la combustión de celulosa.

La reducción de la formación de levoglucosano reduce la cantidad de combustibles volátiles y, por lo tanto, la inflamabilidad de las fibras de celulosa.

35 Los materiales fibrosos pueden ser inorgánicos, por tanto, incombustibles (amianto, vidrio, cerámica), u orgánicos (celulosa, lana, fibras artificiales o sintéticas).

40 La combustibilidad de los materiales fibrosos de origen orgánico se mide, por ejemplo, en términos de la cantidad mínima de oxígeno requerida para quemar una fibra. En este sentido, el índice de oxígeno (OI) o índice de oxígeno limitante (L.O.I.) es la concentración porcentual mínima de oxígeno (vol) en la que la combustión continúa durante 3 minutos después de la ignición de la punta de la muestra de ensayo con una llama libre que se retira después.

45 Un material con un OI > 21, que corresponde al contenido de oxígeno del aire, no debe dar lugar a una combustión autosuficiente, incluso si se desencadena. Sin embargo, por prudencia dictada por las diferencias entre las condiciones de ensayo y las de un fuego, los materiales se consideran indicativamente como materiales ignífugos cuando O.I. es >25. La Tabla 1 desglosa la reacción al fuego y los valores de O.I. para los polímeros principales usados en los materiales textiles.

Tabla 1

Reacción al fuego	Material	L.O.I. (%)
Fibras que prenden fácilmente	Polipropileno	18
	Algodón	20
	Poliamida	22
	Poliéster	22
Fibras con características ignífugas	Lana	25
	Polipropileno FR	27
		29
		31
		31-34
Fibras resistentes al calor	Aramida	29-34
	Poliamida-imida	30-32
	Poliacrilato reticulado	45
	Polibenceno-imidazol	48
	Acrílicos preoxidados	50

5 El primer grupo incluye fibras naturales y artificiales que son fácilmente inflamables, caracterizadas por un L.O.I. de aproximadamente 18 (fibras de algodón, acrílicas, de polipropileno, de celulosa). Otras fibras sintéticas tienen un L.O.I. de aproximadamente 22 (poliamida, poliéster), y proporcionan un comportamiento aceptable solo en aplicaciones menos críticas (pavimentos, revestimientos de paredes, etc.). En este grupo, la lana con un valor de aproximadamente 25 es la única fibra que puede casi definirse como un ignífugo natural.

El segundo grupo incluye fibras tratadas para conferir propiedades anti-llama, caracterizadas por valores de L.O.I. comprendidos entre 28 y 31. Estas son las fibras más usadas para la producción de materiales textiles, previstas para su uso en todas las áreas en riesgo de fuego.

10 Para reducir la capacidad de combustión de las fibras de celulosa, se ha recurrido a diversos procedimientos que modifican químicamente las propias fibras.

Los procedimientos actualmente conocidos para reducir la combustibilidad de las fibras de celulosa se dividen en dos categorías:

- 15
- aplicación (mediante procedimientos físicos) sobre el material fibroso de intumescentes y barreras que reducen el contacto con el comburente, y/o
 - aplicación (a través de procedimientos químicos) sobre el material fibroso de inhibidores que interfieren con la combinación de combustibles volátiles (levoglucosano) con el comburente.

20 A continuación, el término «tratamiento físico» de un sustrato de celulosa significa un procedimiento que no implica una modificación química de las fibras de celulosa, sino más bien una simple aplicación sobre la superficie del sustrato de celulosa de sustancias capaces de conferir propiedades anti-llama.

El término «tratamiento químico» significa un procedimiento que implica una modificación de la estructura química de las fibras de celulosa para conferir propiedades anti-llama al sustrato de celulosa tratado.

A continuación, se proporcionarán detalles adicionales referentes a los diversos procedimientos conocidos en la técnica para la protección de las fibras de celulosa del fuego.

25 Un procedimiento para la protección de fibras de celulosa del fuego proporciona la aplicación por medio de recubrimiento sobre la superficie del propio material textil de «materiales cerámicos» que (mediante el retraso de la transmisión de calor al polímero fibroso) disminuyen y controlan la pirólisis y la ignición.

Un procedimiento diferente para conferir propiedades anti-llama a las fibras de celulosa prevé la aplicación a las fibras por medio de recubrimiento de hidróxido de aluminio y magnesio que (mediante la absorción de calor y

descomposición a través de reacciones fuertemente endotérmicas) impiden la obtención de la temperatura de ignición de la fibra, evitando de este modo la combustión o haciéndola más controlable.

5 Hasta ahora, se conoce el uso de sales de boro; aplicadas mediante recubrimiento sobre y/o impregnación de las fibras de celulosa, en presencia de calor (tal como el generado por una fuente térmica), estas emiten vapor de agua y producen una «espuma» vítrea con una capacidad de conducción térmica escasa alrededor de la fibra.

También se conoce la aplicación de compuestos que contienen halógeno y/o compuesto basado en antimonio por medio de recubrimiento.

10 A continuación, se proporcionará información sobre los procedimientos para el tratamiento químico de un sustrato de celulosa que implican la modificación de la estructura química de la celulosa que constituye las fibras de celulosa del sustrato para conferir propiedades anti-llama al sustrato.

15 Un procedimiento para conferir propiedades anti-llama a las fibras de celulosa implica la aplicación a las fibras, por medio de un tratamiento químico, de compuestos que reducen la formación de compuestos inflamables volátiles que favorecen la formación de un resto carbonoso. El resto de carbono es mucho menos inflamable que los orgánicos volátiles, y su oxidación (combustión) es más lenta y siempre está localizada, haciendo de este modo que la propagación de la combustión sea controlable.

Este efecto puede obtenerse, por ejemplo, promoviendo la deshidratación de la celulosa en carbono a una temperatura más baja que la de la pirólisis habitual de la fibra.

20 La deshidratación térmica de la celulosa con la formación de resto carbonoso se promueve principalmente mediante ácidos. Los productos químicos que pueden proporcionar ácido en la primera etapa de pirólisis constituyen los principales productos resistentes al fuego para fibras de celulosa. La presencia de nitrógeno también hace una contribución importante al mecanismo de resistencia al fuego. Una reducción significativa de la formación de levoglucosano se obtiene por medio de esterificación del hidroxilo primario en la posición C6 de la celulosa mediante derivados de ácido fosfórico.

25 También es posible interferir con la combustión de las fibras de celulosa promoviendo la formación de gas incombustible, que se realiza principalmente mediante la aplicación a la fibra (a través de una reacción química) de compuestos de nitrógeno o base de amonio o de halógenos que contienen compuestos. En la temperatura de pirólisis, estos producen gases no combustibles tales como amoniaco, agua, CO₂, halo ácidos, etc. que diluyen simultáneamente las concentraciones de oxidante (oxígeno en el aire) y los gases inflamables de la pirólisis de la fibra de celulosa.

30 También existen otros procedimientos para mejorar la resistencia a la llama de fibras de celulosa.

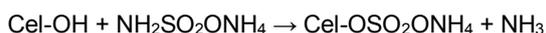
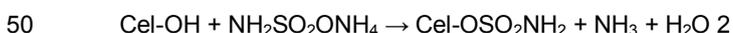
Se conocen procedimientos que proporcionan tratamientos de las fibras de celulosa que emplean sales o ácidos parcialmente salificados de fósforo, derivados basados en N-metilamidas de fosfinas y óxidos de fosfina, fosfonatos de vinilo. Sin embargo, estos procedimientos no son satisfactorios porque crean fibras de celulosa modificadas químicamente con una baja resistencia a la llama.

35 Se han identificado otros compuestos basados en fósforo, tales como dietil {3-[(hidroximetil)amino]-3-oxi-propil}fosfonato, para mejorar la resistencia a la llama de la celulosa. La aplicación de estos compuestos proporciona sustratos de celulosa que pueden pasar el ensayo de llama vertical, pero lamentablemente hace que el tacto de los productos acabados sea muy duro y áspero, por no hablar de la producción de formaldehído durante el procedimiento que afecta a la seguridad del trabajador en el lugar de trabajo.

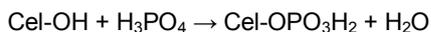
40 Un procedimiento diferente para conferir propiedades anti-llama a las fibras de celulosa, y actualmente el más usado, implica la polimerización del monómero de cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio con amoniaco en fase anhidra directamente sobre el sustrato de celulosa. Aparte del riesgo de la reacción, la formación de tales polímeros implica un cambio drástico de la apariencia del sustrato textil acabado, en particular, haciendo que el tacto del tejido sea rígido y rugoso.

45 En vista de las insuficientes propiedades anti-llama de las fibras de celulosa obtenibles con los procedimientos previamente descritos, los procedimientos para la sulfatación y fosforilación de las fibras ya se habían desarrollado en los años 50.

Las reacciones conocidas que pueden tener lugar en el procedimiento de sulfatación de la celulosa son las siguientes^{4,5,7}:



La reacción conocida que tiene lugar durante el procedimiento de fosforilación de la celulosa es⁹:



Las formulaciones típicas para la conducción de la reacción de sulfatación de la celulosa consisten en soluciones basadas en sulfamato de amonio acuoso y urea o sus derivados.

- 5 Las formulaciones típicas para la conducción de la reacción de fosforilación de la celulosa consisten esencialmente en soluciones acuosas basadas en ácido fosfórico y/o sus sales mono- y dibásicas y/o fosforamida y sus derivados.

10 El procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa se logra mediante la inmersión a través del prensado del sustrato en una solución que contiene los compuestos de sulfatación y posteriormente en una solución que contiene los compuestos de fosforilación, secado del sustrato, permitiendo que las reacciones de sulfatación y fosforilación lleguen a su terminación a temperaturas de por encima de 180 °C^{4,5,7} durante varios minutos; los subproductos de la reacción se retiran mediante lavado del sustrato tratado.

Sin embargo, tal procedimiento tiene numerosas desventajas.

La primera y principal desventaja es la pérdida de resistencia del sustrato tratado.

- 15 A partir del punto de vista químico, la acidez fuerte desarrollada en la fase de reacción mediante ácidos fosfóricos y mediante sulfamato de amonio y las temperaturas altas necesarias para la terminación de las reacciones causan la degradación de los enlaces 1,4 glucosídicos de celulosa, con una disminución sustancial en el peso molecular del polímero de celulosa y posterior pérdida de hasta el 70 % de la resistencia a la tracción del sustrato^{4,5,7}.

La segunda desventaja del procedimiento de sulfatación y fosforilación está determinada por las diferentes cinéticas de las dos reacciones.

- 20 La reacción de sulfatación es muy lenta cuando se aplica a sustratos sólidos tales como celulosa, mientras que la fosforilación al contrario es muy rápida; se deduce que, cuando se ha obtenido suficiente sulfatación del sustrato, la fosforilación excesiva la daña irremediablemente. Además, es importante indicar que la excesiva presencia de fósforo no mejora las propiedades anti-llama del sustrato.

- 25 Por lo tanto, es esencial avanzar en dos etapas de reacción distintas con un aumento significativo en los costes de producción.

Una desventaja independiente está relacionada con la falta de eficacia del procedimiento al conferir propiedades anti-llama al sustrato de celulosa: el mecanismo de fosforilación emplea preferentemente ácidos de fosforilo o sus sales.

- 30 El rendimiento de esta reacción es muy alto pero, cuando el sustrato se somete a lavado en agua, los iones de calcio y magnesio presentes en el agua se enlazan a los grupos hidroxilo no reaccionados de grupos fosforilo unidos al sustrato de celulosa para formar sales insolubles que inhiben la potencia anti-llama del sustrato, tal como se ilustra en la Figura 4.

- 35 Para eliminar las desventajas asociadas con las reacciones de fosforilación usando ácido fosfórico, se ha propuesto el uso de resinas que contienen nitrógeno tales como derivados de dimetiloletilen-urea o dimetilol dihidroxietilen-urea durante las reacciones de fosforilación y/o sulfatación.

Sin embargo, tal alternativa tiene problemas en la fase de procesamiento y con el producto acabado: la liberación de formaldehído libre durante la reacción causa problemas de seguridad para los operarios, además, el formaldehído se enlaza al sustrato de celulosa mediante enlaces covalentes que determinan los problemas con la toxicidad y carcinogenicidad del propio sustrato.

- 40 Además, un problema medioambiental está asociado con el procedimiento de sulfatación y fosforilación. La reacción de sulfatación requiere urea (o sus derivados) que, en el momento en el que alcanza su punto de fusión de aproximadamente 130-135 °C, crea una bruma^{4,5,7} densa y blanca dentro del reactor (horno) y su sublimación da lugar a acumulaciones en las paredes del reactor.

- 45 La reacción de sulfatación también libera gas de amoníaco como subproducto con la necesidad de neutralizar los humos que dan como resultado un impacto económico significativo en el procedimiento industrial.

El procedimiento de sulfatación y fosforilación implementados usando ácido fosfórico se abandonó comercialmente en los años 70, en vista de las numerosas desventajas discutidas anteriormente.

Sumario de la invención

- 50 El objeto de la presente descripción es el desarrollo de un nuevo procedimiento para el tratamiento de un sustrato de celulosa capaz de conferir propiedades anti-llama mejoradas al sustrato y, simultáneamente, no degradar el propio

sustrato, evitando al mismo tiempo problemas de seguridad en el lugar de trabajo para los operarios.

De acuerdo con la presente invención, el objeto anterior se logra por medio de la solución remencionada específicamente en las reivindicaciones adjuntas, que constituyen una parte fundamental de la presente descripción.

5 La solución proporcionada en la presente descripción a los problemas expuestos anteriormente es el uso de ácidos fosfónicos como catalizadores de sulfatación y agentes fosforilantes capaces de reaccionar con un sustrato de celulosa que tiene grupos hidroxilo reactivos.

10 Una realización de la presente descripción se refiere a un sustrato de celulosa sometido a tratamiento químico para conferir propiedades anti-llama al sustrato, en el que el sustrato tratado tiene un L.O.I. comprendido entre 25 y 35, más preferentemente, entre 28 y 32, y tiene resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y tacto que son sustancialmente iguales a las de un sustrato de celulosa no tratado.

Una realización diferente de la presente descripción se refiere a un procedimiento para la provisión de un sustrato de celulosa con propiedades anti-llama que prevé las siguientes operaciones:

15 i) proporcionar un sustrato de celulosa;
ii) preparar una solución de sulfatación y fosforilación, preferentemente en condiciones calientes, comprendiendo la solución de sulfatación y fosforilación agua, sulfamato de amonio, urea y al menos un compuesto de la Fórmula (I):



en la que

20 R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₁₀, preferentemente C₁₋₅; un grupo N(R₁); un grupo R₂N(R₃)R₄;
R₁ representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
R₂ y R₄ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
25 R₃ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₅N(R₆)R₇;
R₅ y R₇ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
R₆ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₈N(R₉)R₁₀;
30 R₈, R₉ y R₁₀ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

con la condición de que el número de grupos -PO(OH)₂ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5;

35 iii) sumergir el sustrato de celulosa en la solución de sulfatación y fosforilación;
iv) extraer el sustrato de celulosa de la solución de sulfatación y fosforilación;
v) mantener el sustrato de celulosa a una temperatura comprendida entre 110 ° y 175 °C durante un período de tiempo comprendido entre 1 minuto y 3 horas, obteniendo al final un sustrato de celulosa sulfatado y fosforilado con propiedades anti-llama.

40 El procedimiento de la presente descripción proporciona un sustrato de celulosa con propiedades anti-llama que tiene resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y un tacto sustancialmente iguales a las de un sustrato de celulosa no tratado.

Breve descripción de las figuras

La invención se describirá ahora en detalle, a modo de ejemplo no limitante, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 45 - **Figura 1:** muestra la estructura química de los sustratos de celulosa.
- **Figura 2:** muestra la estructura química de las microfibrillas de celulosa.
- **Figura 3:** muestra la reacción de descomposición térmica de la celulosa.
- **Figura 4:** muestra la estructura química de la celulosa fosforilada según la técnica conocida.
- **Figura 5:** muestra la estructura química de un agente fosforilante según la presente descripción que contiene al menos un hidroxilo primario libre para reaccionar con sulfamato de amonio.
50 - **Figura 6:** muestra la estructura química de la celulosa sometida a un procedimiento de sulfatación y fosforilación según la presente invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

La invención se describirá ahora en detalle, a modo de ejemplo no limitante, con referencia a un sustrato de celulosa con propiedades anti-llama mejoradas que consiste esencialmente en algodón.

Está claro que el ámbito de esta descripción no está limitado en modo alguno a un sustrato de algodón; el procedimiento descrito en el presente documento es aplicable a sustratos de celulosa de origen natural o artificial, tales como lino, yute, cáñamo, coco, ramio, bambú, rafia, esparto, manila, sisal, ortiga, miraguano, celulosa, preferentemente celulosa pura, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, viscosa, modal, lyocell, rayón cupra, caucho (caucho natural) y alginato o mezclas de los mismos.

Además, mientras que los datos experimentales proporcionados a continuación se refieren a un sustrato de celulosa que consiste esencialmente en algodón en la forma de hilado, el procedimiento de la presente descripción es aplicable a sustratos de celulosa en la forma de fibras, bandas, cordones, hilos, tejidos y tejidos no tejidos.

En la siguiente descripción, se presentan numerosos detalles específicos para proporcionar una completa comprensión de las realizaciones. Las realizaciones pueden llevarse a la práctica sin uno o más de los detalles específicos, o con otros procedimientos, componentes, materiales, etc. En otros casos, no se muestran ni se describen en detalle estructuras, materiales u operaciones bien conocidos para evitar oscurecer determinados aspectos de las realizaciones.

A lo largo de la presente memoria descriptiva, la referencia a «una realización» significa que una configuración, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización. Así, la aparición de las expresiones «en una realización» o «en una determinada realización» en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización. Además, pueden combinarse las configuraciones, estructuras o características particulares de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

Los títulos presentados en el presente documento son simplemente por comodidad y no interpretan el ámbito o significado de las realizaciones.

Una realización de la presente descripción se refiere a un sustrato de celulosa sometido a tratamiento químico para conferir propiedades anti-llama al sustrato, en el que el sustrato tratado tiene un L.O.I. comprendido entre 25 y 35, más preferentemente, entre 28 y 32, y tiene resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y tacto que son sustancialmente iguales a las de un sustrato de celulosa no tratado.

Una realización de la presente descripción se refiere a un procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa para conferir propiedades anti-llama al sustrato caracterizado por el uso de al menos un ácido fosfónico que funciona como catalizador de sulfatación y agente fosforilante capaz de reaccionar con cualquier sustrato de celulosa que tenga grupos hidroxilo reactivos.

Los ácidos fosfónicos usados en el procedimiento descrito en el presente documento son compuestos orgánicos que contienen de 2 a 5 grupos fosfónico.

En una realización, los ácidos fosfónicos usados en el procedimiento descrito en el presente documento se representan mediante la Fórmula (I) general:



en la que

R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-10} , preferentemente C_{1-5} ; un grupo $\text{N}(\text{R}_1)$; un grupo $\text{R}_2\text{N}(\text{R}_3)\text{R}_4$;

R_1 representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ;

R_2 y R_4 representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ;

R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ; un grupo $\text{R}_5\text{N}(\text{R}_6)\text{R}_7$;

R_5 y R_7 representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ;

R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ; un grupo $\text{R}_8\text{N}(\text{R}_9)\text{R}_{10}$;

R_8 , R_9 y R_{10} representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ;

con la condición de que el número de grupos -PO(OH)_2 en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5.

En una realización, cuando uno cualquiera de los grupos R, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , si está presente, es un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes se seleccionan independiente entre -OH , -COOH , -PO(OH)_2 , NH_2 , -NHR_{11} , $\text{-NR}_{12}\text{R}_{13}$, -Cl , -Br , -F , en la que

R_{11} , R_{12} y R_{13} representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C_{1-5} , preferentemente C_{1-3} ;

con la condición de que el número de grupos $-PO(OH)_2$ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5.

En una realización, cuando cualquiera de los grupos R_{11} , R_{12} y R_{13} , si están presentes, representan un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes están representados por el grupo $-PO(OH)_2$ con la condición de que el número de grupos $-PO(OH)_2$ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5.

- 5 En una realización, los grupos R_2 , R_4 , R_5 y R_8 , si están presentes, representan independientemente un grupo alquilo no sustituido.

En una realización, cuando los grupos R_3 , R_6 , R_7 , R_9 y R_{10} , si están presentes, representan independientemente un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes están representados por el grupo $-PO(OH)_2$ con la condición de que el número de grupos $-PO(OH)_2$ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5.

- 10 En una realización, los compuestos fosfónicos de la Fórmula (I) usados en el procedimiento descrito en el presente documento son: ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido hidroxietil-imino-bis-(metilen-fosfónico), ácido amino-tris-(metilen fosfónico), ácido etilendiamina tetra-(metilen fosfónico), ácido dietilentriamina-penta-(metilen fosfónico), ácido (1-aminoetiliden) bisfosfónico, ácido oxidrónico, ácido pamidrónico, ácido alendrónico, ácido (1-hidroxi-2-metil-1-fosfonopropil) fosfónico, ácido (aminometil) bisfosfónico, ácido 1-hydroxipentan-1,1-bisfosfónico, ácido [(2-hidroxiopropan-1,3-diil) bis(nitrilometano-diil)] tetraquis-fosfónico, ácido clodrónico, ácido (difluorometil) bisfosfónico, ácido (dibromometil) bisfosfónico, ácido (hidroximetano) bisfosfónico.

En una realización, el procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato celulósico proporciona las siguientes etapas:

- 20 i) proporcionar un sustrato de celulosa;
 ii) preparar una solución de sulfatación y fosforilación, preferentemente en condiciones calientes, comprendiendo la solución de sulfatación y fosforilación agua, sulfamato de amonio, urea y al menos un compuesto de la Fórmula (I), tal como se ha descrito anteriormente;
 iii) sumergir el sustrato de celulosa en la solución de sulfatación y fosforilación;
 25 iv) extraer el sustrato de celulosa de la solución de sulfatación y fosforilación;
 v) mantener el sustrato de celulosa a una temperatura comprendida entre 110° y 175° C durante un período de tiempo comprendido entre 1 minuto y 3 horas, obteniendo al final un sustrato de celulosa sulfatado y fosforilado con propiedades anti-llama.

En una realización, antes de la operación v) el sustrato extraído de la solución de sulfatación y fosforilación se somete a una operación de centrifugación y secado térmico, preferentemente a una temperatura entre 70 y 90° C.

- 30 En una realización, al final de la operación v) el sustrato se somete a una operación de lavado, preferentemente en condiciones calientes, y a secado térmico, preferentemente a una temperatura entre 70 y 90° C.

En una realización, la solución de sulfatación y fosforilación se prepara mediante la mezcla en el siguiente orden: agua, urea, al menos un ácido fosfónico de la Fórmula (I) y sulfamato de amonio.

En una realización, la solución de sulfatación y fosforilación contiene:

- 35 - agua en una cantidad comprendida entre el 80 y el 25 % en p/p, preferentemente el 50 y 60 % en p/p,
 - urea en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 % en p/p, preferentemente el 10 y 20 % en p/p,
 - al menos un ácido fosfónico de la Fórmula (I) en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30 % en p/p, preferentemente el 10 y 20 % en p/p, y
 40 - sulfamato de amonio en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30 % en p/p, preferentemente el 8 y 15% en p/p.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna a ese respecto, los inventores tienen razones para creer que las reacciones de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa según la presente descripción pueden ilustrarse tal como se muestra en el Diagrama I.

El procedimiento de la presente descripción supera las desventajas del procedimiento tradicional de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa.

En primer lugar, el procedimiento descrito en el presente documento no determina una pérdida de resistencia del sustrato de celulosa, ya que no causa la degradación de los enlaces 1,4 glucosídicos de la celulosa.

- 5 Los ácidos fosfónicos de la Fórmula (I) como catalizadores en la reacción de sulfatación y como agentes fosforilantes producen una reacción débilmente ácida incapaz de romper los enlaces 1,4 glucosídicos.

Además, los ácidos fosfónicos de la Fórmula (I) contienen de 2 a 5 grupos fosfónico libres capaces de reaccionar con todos o parte de los grupos hidroxilo libres de celulosa, lo que da como resultado una capacidad alta de estos compuestos para enlazarse a la celulosa.

- 10 Las propiedades anti-llama del sustrato sometido al procedimiento de sulfatación y fosforilación según la presente descripción se mejoran en comparación con lo que es obtenible con los procedimientos conocidos, en tanto que produce una acumulación sinérgica masiva de azufre, nitrógeno y fósforo enlazados al sustrato de celulosa, sin debilitarlo.

- 15 De manera inesperada, el uso de ácidos fosfónicos de la Fórmula (I) permite que las reacciones de sulfatación y fosforilación se lleven a cabo simultáneamente. Las cinéticas de reacción son relativamente rápidas.

Un grado excelente de sulfatación, casi el doble que el del procedimiento clásico, se logra en los primeros minutos de reacción y comienza a una temperatura de 110 °C.

- 20 Sin desear quedar ligados a teoría alguna a este respecto, los inventores tienen razones para creer que la solución acuosa basada en ácidos fosfónicos, urea y sulfamato de amonio con calentamiento determina, además de la evaporación parcial del agua, la formación de una masa líquida oleosa con un pH aproximadamente igual a 2 que, penetrando dentro de las fibrillas de celulosa, crea condiciones ácidas ideales para las reacciones de sulfatación y fosforilación de sólido-líquido de la celulosa a temperaturas en el orden de 100-110 °C.

- 25 En particular, los inventores tienen razones para creer que la urea es capaz de crear complejos con ácidos fosfónicos, en la que tales complejos son más solubles en un medio acuoso que los ácidos fosfónicos solos, permitiendo de este modo una reacción casi cuantitativa de estos compuestos con la propia celulosa.

- 30 El procedimiento de sulfatación y fosforilación según la técnica conocida, en concreto, mediante el empleo de ácido fosfórico en cantidades menores que el 1 % (ya que una cantidad más grande conduciría a la disolución del propio sustrato de celulosa), implica la recristalización de los reactivos en la fibra a temperaturas de por debajo de 140-150 °C; solo a temperaturas de por encima de 140-150 °C la urea es capaz de actuar como disolvente de reacción para facilitar las reacciones de sulfatación y fosforilación.

Es importante indicar que, en ausencia de al menos un ácido fosfónico de la Fórmula (I), un procedimiento de sulfatación y fosforilación no muestra signos de sulfatación de celulosa a temperaturas de 110 °C a 140 °C.

- 35 Sin desear quedar ligados a teoría alguna a ese respecto, los inventores tienen razones para creer que la sulfatación empieza en el agente fosforilante, si contiene un alcohol^{1,3,8} primario reactivo (que obtiene un compuesto tal como se muestra en la Figura 5) y solo sucesivamente en el sustrato de celulosa sólido, que normalmente reacciona a temperaturas mínimas de 150 °C a 200 °C.

La reacción de fosforilación llevada a cabo con al menos un compuesto de la Fórmula (I) general es también casi cuantitativa, reduciendo sustancialmente el número de grupos hidroxilo libres capaces de coordinarse con los iones de calcio y magnesio (tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 6).

- 40 De hecho, los sustratos de celulosa anti-llama producidos mediante el procedimiento de la presente descripción tienen una excelente resistencia al lavado en agua.

Además, no existen problemas relacionados con el uso de compuestos altamente tóxicos: los ácidos fosfónicos usados tienen un nivel de toxicidad bajo, baja volatilidad y alta estabilidad térmica, siendo la última una característica importante para las reacciones realizadas a temperaturas elevadas.

- 45 Finalmente, el procedimiento de sulfatación y fosforilación descrito en el presente documento no da lugar a componentes gaseosos tales como amoniaco o urea.

En particular, el uso de urea en cantidades no estequiométricas con respecto a los grupos ácido fosfónico del compuesto de la Fórmula (I) permite el enlace del amoniaco que se forma durante la sulfatación y de la propia urea durante su paso al estado líquido, debido a la formación de complejos con grupos fosfónico.

- 50 El procedimiento de la presente descripción proporciona un sustrato de celulosa que tiene propiedades anti-llama mejoradas y con características físicas sustancialmente similares a las del sustrato no tratado, a diferencia de los sustratos obtenidos con los procedimientos conocidos en la técnica.

En particular, la presencia de grupos químicos basados en nitrógeno, fósforo y azufre proporciona propiedades anti-llama mejoradas.

5 El azufre libera ácido sulfúrico dejando que el material de celulosa se degrade a temperaturas de por debajo de la temperatura de ignición, el nitrógeno forma gases no combustibles que inhiben las llamas y, finalmente, el fósforo inhibe la formación de levoglucosano durante el calentamiento y también forma el compuesto P_2O_5 , lo que proporciona un efecto de barrera y evita que la llama lo atraviese.

Un ejemplo no limitante de una realización del procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa según la presente descripción se proporciona a continuación.

A) Preparación de hilado de algodón Nm 2/8000.

10 El algodón es una materia prima de origen vegetal que (en un estado sin procesar) está en la forma de filamentos de fibra agrupados en cápsulas con una composición química mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2

Compuesto	Cantidad (%)
Celulosa	83,5
Grasas y ceras	0,8
Pectina y lignina	6,3
Ácidos minerales y orgánicos	2,0
Hemicelulosa y azúcares	0,5
Varios	0,4
Agua	6,5

15 Los porcentajes de impurezas en las fibras de algodón (tales como grasas y ceras, pectina y lignina, sustancias minerales y ácidos orgánicos) son muy altos, y confieren un carácter lipófilo a la fibra, que se retira a través de los procedimientos químicos de lavado y esterilización conocidos en el sector textil.

El hilado de algodón se trata después en autoclaves a 100 °C a una presión de 0,35 MPa (3,5 bar) durante una hora tal como sigue:

i) Lavado con una solución que tiene una relación de sustrato:baño igual a aproximadamente 1:10 en peso/peso, en el que la composición de la solución se ilustra en la Tabla 3.

20

Tabla 3

Compuesto	Cantidad (% en p/p)
Agua desionizada	95,2 %
Lauril éter fosfato al 27 % en p/p	0,2 %
Poliacrilato de sodio MW/4500	0,2 %
Sosa cáustica al 30 % en p/p	1 %

ii) Aclarado con agua en 3 ciclos:

Tiempo = 10 min; Temperatura = 40 °C; Presión = 0,35 MPa (3,5 bar).

El producto resultante es un hilado blanco con propiedades hidrófilas capaz de recibir las reacciones de sulfatación y fosforilación posteriores.

25

B) Preparación de la solución para el procedimiento de sulfatación y fosforilación:

La solución de sulfatación-fosforilación se prepara mediante la mezcla de lo siguiente y en el orden dado y en condiciones calientes (aproximadamente 50 °C): agua al 55 % en p/p, urea al 17 % en p/p, ácido hidroxietil-imino-bis (metilen-fosfónico) al 20 % en p/p y sulfamato de amonio al 8 % en p/p.

C) Preparación de hilado de algodón mediante inmersión y centrifugación.

Se sumergen 200 gramos de hilado en la solución de sulfatación-fosforilación y posteriormente se centrifuga.

Después de la centrifugación, el hilado de algodón retiene aproximadamente el 80 % de la solución de sulfatación-fosforilación.

5 **D) Reacción con calentamiento y aclarado.**

El hilado obtenido después de la centrifugación se seca con aire forzado durante treinta minutos a 80 °C y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 115 °C durante 2 horas hasta obtener la sulfatación y fosforilación de la celulosa.

El hilado resultante se lava después a 50 °C con detergente y agua y se seca de nuevo a 80 °C con aire forzado.

10 **E) Evaluación de los parámetros físicos**

Los parámetros físicos de un hilado son la resistencia a la tracción y el alargamiento por tracción.

Estos parámetros se sometieron a ensayo con un Uster® Tensorapid 4 a través de Uster Technologies AG usando la norma técnica UNI EN ISO 2062:2010.

15 Los hilados se someten a ensayo 20 veces por muestra, y los resultados se expresan como valores medios, con una desviación típica menor que 0,25.

20 En la Tabla 4, se incluyen los valores obtenidos para el hilado antes de someterse al procedimiento de sulfatación y fosforilación según la presente descripción (hilado no tratado), los valores obtenidos para un hilado de algodón sometido a un procedimiento de sulfatación y fosforilación según la presente descripción (hilado no tratado), y los valores obtenidos para un hilado sometido a sulfatación y fosforilación según la técnica conocida (hilado tratado según la técnica anterior), es decir, usando una solución de sulfatación y fosforilación que contiene sulfamato de amonio al 10 %, urea al 20 % y ácido fosfórico al 1 % como catalizador.

Tabla 4

Compuesto	Alargamiento (%)	% de pérdida de alargamiento en comparación con el hilado no tratado	Resistencia (Kgf)	% de pérdida de resistencia en comparación con el hilado no tratado
Hilado no tratado	18,707	-----	2,736	-----
Hilado tratado	9,100	51,3	2,589	5,3
Hilado tratado según la técnica conocida	2,210	88,3	1,158	57,7

25 Los tejidos de urdimbre-trama con un peso de aproximadamente 480 g/m² se tejieron usando un telar de laboratorio con el fin de evaluar la resistencia a la abrasión de un tejido fabricado con el hilado de algodón tratado según el procedimiento objeto de la presente descripción.

La resistencia a la abrasión se determinó según la UNI EN ISO 12947-2:2000 usando un aparato de Martindale. Los resultados se incluyen en la Tabla 5.

Tabla 5

Compuesto	Rotura en ciclos (N)
Tejido de hilado no tratado	21.000
Tejido de hilado tratado	20.000
Tejido de hilado tratado según la técnica anterior	4.000

30 A partir de las Tablas 4 y 5, los inventores tienen razones para creer que el hilado tratado según el procedimiento objeto de la presente invención no se somete a ningún cambio de propiedades físicas (tales como resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión). Estas características son fundamentales para la comerciabilidad de un artículo textil.

La pérdida de resistencia para el hilado tratado en comparación con el hilado no tratado es del 5 %; mientras que, la pérdida de resistencia descubierta con el hilado tratado según el procedimiento de sulfatación y fosforilación de la técnica anterior es mucho mayor, con una pérdida igual al 57 %.

5 La pérdida de resistencia a la abrasión del tejido fabricado con hilado tratado según la presente descripción es mínima en comparación con el tejido de hilado no tratado: los resultados del ensayo muestran valores respectivamente de 20.000 y 21.000 ciclos, virtualmente iguales si se comparan con la pérdida de resistencia a la abrasión de un tejido de hilado tratado según la técnica anterior, que tiene un valor de ruptura de 4.000 ciclos.

Los valores de resistencia más bajos del 30 % en comparación con un tejido sin tratar deterioran significativamente la trabajabilidad de un hilado en los diversos procedimientos de producción para fabricar un tejido.

10 El valor de resistencia a la abrasión de un tejido también es una característica fundamental: no es probable que sea comercializable un tejido con valores de resistencia a la abrasión promedios menores que 10.000 ciclos.

F) Evaluación de los parámetros químicos

15 Los componentes volátiles o liberables presentes en el sustrato sometido al procedimiento de sulfatación y fosforilación, tal como se ha descrito anteriormente, se midieron con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas realizada usando la técnica de espacios vacíos.

20 Una muestra de hilado tratado se cerró herméticamente en un recipiente adecuado, se llevó a la temperatura deseada usando un baño termostático y se mantuvo en estas condiciones durante un determinado período de tiempo para permitir el equilibrio entre los compuestos volátiles presentes en la muestra y los liberados de la muestra en la fase de vapor. Se tomó como muestra un volumen predeterminado del espacio vacío (250 µl) con una jeringa hermética a gases y se inyectó en un cromatógrafo de gases.

Se usó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 equipado con un detector selectivo de masas (MSD) 5970; la columna era una Supelco SPB-1 de 30 m.

25 La temperatura de columna inicial se ajustó a aproximadamente 40 °C y se mantuvo durante 5 minutos; la temperatura se elevó de 40 a 250 °C con una rampa de calentamiento programada a 20 °C/min. La temperatura se mantuvo a 250 °C durante 19 minutos. La temperatura del inyector era de 220 °C.

Se analizaron las muestras obtenidas de la Etapa C llevadas a cabo a 25 °C, 110 °C y 130 °C durante 1 hora.

El análisis no proporcionó ningún resultado considerable; de hecho, el cromatograma de la muestra es perfectamente comparable a la muestra para ensayo en blanco: la muestra no libera ninguna sustancia volátil, tal como amoníaco o urea; a diferencia de lo que se describe en los procedimientos^{4,5,7} de la técnica conocidos.

G) Evaluación de los parámetros anti-llama

Una muestra de hilado tratado según la presente descripción se sometió a ensayo para determinar el comportamiento al quemado usando el índice de oxígeno a temperatura ambiente a través de la norma técnica UNI EN ISO 4589-2:2008.

La muestra tenía un valor de L.O.I. de 29.

35 También se determinó el comportamiento al fuego de un tejido fabricado usando un hilado de algodón tratado según la presente descripción.

El tejido fabricado según los parámetros descritos en la Etapa E se sometió a ensayo según el Procedimiento A de la UNI EN ISO 15025 con el fin de determinar la conformidad de los artículos previstos para prendas protectoras.

40 El ensayo usa una muestra de ensayo rectangular de tejido sometida a la ignición de una llama que se coloca perpendicular a esta durante un período de tiempo dado.

El ensayo evalúa y verifica el comportamiento a la propagación de la llama según los siguientes criterios:

- ninguna muestra de ensayo puede incendiarse en la parte superior o en el borde lateral (respectivamente rayas verticales e hileras del tejido);
- ninguna muestra de ensayo puede someterse a la formación de un agujero;
- 45 - ninguna muestra de ensayo puede fusionarse, prenderse o producir residuos fusionados;
- el valor promedio de la llama residual después de la ignición debe ser menor que o igual a 2 segundos;
- el tiempo de incandescencia residual promedio del residuo después de la ignición debe ser menor que o igual a 2 segundos.

Los resultados del ensayo se muestran a continuación en las Tablas 6 y 7.

50

Tabla 6

Parámetros	Requisitos mínimos	Artículo tratado			
		rayas verticales		hileras	
Poscombustión	<=2	0	0	0	0
Postincandescencia	<=2	0	0	0	0
Combustión hasta los bordes verticales	No	No	No	No	No
Combustión hasta el borde superior	No	No	No	No	No
Formación de agujeros	No	No	No	No	No
Quemado de residuos	No	No	No	No	No
Clasificación de ISO 11612	Cumple los requisitos				

Tabla 7

Parámetros	Requisitos mínimos	Artículo tratado sometido a 10 lavados en agua			
		rayas verticales		hileras	
Poscombustión	<=2	0	0	0	0
Postincandescencia	<=2	0	0	0	0
Combustión hasta los bordes verticales	No	No	No	No	No
Combustión hasta el borde superior	No	No	No	No	No
Formación de agujeros	No	No	No	No	No
Quemado de residuos	No	No	No	No	No
Clasificación de ISO 11612	Cumple los requisitos				

5 Tal como puede observarse a partir de los valores en las Tablas 6 y 7, la muestra de tejido tratada según el procedimiento de sulfatación y fosforilación con al menos un ácido fosfónico de la Fórmula (I) según la presente descripción satisface completamente los criterios de la norma UNI EN ISO 11612.

El mismo tejido tenía resultados positivos cuando se evaluó con los siguientes ensayos usados para complementos textiles para el hogar: Uni 9175:2010, Din 4102 B1, BS 5852 parte 1, BS 5852, BS7176:95, BS 5867 parte 2.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 10 1. Lewin M.; Isaacs P.K. "Imparting flame resistance to materials comprising or impregnated with hydroxy group-containing polymers" a través de Ger. Offen. (1971), Base de datos: CAPLUS
2. Cotton fibres. International Fibre Science and Technology Series (2007)
3. Lewin M.; Brozek J.; Martens M.M. "The system polyamide/sulfamate/dipentaerythritol: flame retardancy and chemical reactions" Polymers for Advanced Technologies (2002) Editor: Dr. Abraham Domb.
- 15 4. Lewin M. "Flame retarding of polymers with sulfamates" Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (1997) 19ª Conferencia Anual de la BCC sobre la Propiedad Ignífuga, Stamford, CT, 2008. 11.
5. Lewin M. "Flame retarding of polymers with sulfamates. I. Sulphation of cotton and wool" J. Fire Sciences, 1997; 15: Technomic, 263-27
6. "Cotton fibres" International Fibre Science and Technology Series (1998), 15 (Handbook of Fibre Chemistry (2ª edición)), 577-724.
- 20 7. "Reactions of ammonium sulfamate with amides and ureas, generation of volatile by-products" Canadian Journal of Chemistry (1956), 34, 1662-70.
8. Lewin M.; Brozek J.; Martens M.M. "A novel system for flame retarding polyamides" a través de Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (2001)
- 25 9. Blanchard E.J.; Graves E.E. "Phosphorylation of cellulose with some phosphonic acid derivatives" Textile Research Journal (2003)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa para conferir propiedades anti-llama al sustrato de celulosa que comprende las siguientes operaciones:

i) proporcionar un sustrato de celulosa;

5 ii) preparar una solución de sulfatación y fosforilación, preferentemente en condiciones calientes, comprendiendo la solución de sulfatación y fosforilación agua, sulfamato de amonio, urea y al menos un compuesto de la Fórmula (I):



en la que

10 R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₁₀, preferentemente C₁₋₅; un grupo N(R₁); un grupo R₂N(R₃)R₄;

R₁ representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

R₂ y R₄ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

15 R₃ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₅N(R₆)R₇;

R₅ y R₇ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

20 R₆ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₈N(R₉)R₁₀;

R₈, R₉ y R₁₀ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

con la condición de que el número de grupos -PO(OH)₂ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5;

25 iii) sumergir el sustrato de celulosa en la solución de sulfatación y fosforilación;

iv) extraer el sustrato de celulosa de la solución de sulfatación y fosforilación;

v) mantener el sustrato de celulosa a una temperatura comprendida entre 110 ° y 175 °C durante un período de tiempo comprendido entre 1 minuto y 3 horas, obteniendo al final un sustrato de celulosa sulfatado y fosforilado con propiedades anti-llama.

30 2. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según la reivindicación 1, en el que antes de la operación v) el sustrato extraído de la solución de sulfatación y fosforilación se somete a una operación de centrifugación y secado térmico, preferentemente a una temperatura comprendida entre 70 y 90 °C.

3. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al final de la operación v) el sustrato se somete a una operación de lavado, preferentemente en condiciones calientes, y a secado térmico, preferentemente a una temperatura entre 70 y 90 °C.

35 4. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución de sulfatación y fosforilación se prepara mediante la mezcla en el siguiente orden: agua, urea, al menos un compuesto de la Fórmula (I) y sulfamato de amonio.

5. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la solución de sulfatación y fosforilación contiene:

- 40 - agua en una cantidad comprendida entre el 80 y el 25 % en p/p, preferentemente el 50 y 60 % en p/p,
 - urea en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 % en p/p, preferentemente el 10 y 20 % en p/p,
 - al menos un compuesto de la Fórmula (I) en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30 % en p/p, preferentemente el 10 y 20 % en p/p, y

45 - sulfamato de amonio en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30 % en p/p, preferentemente el 8 y 15 % en p/p.

6. El procedimiento de la sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cuando uno cualquiera de los grupos R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, si está presente, representa un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes se seleccionan independiente entre -OH, -COOH, -PO(OH)₂, -NH₂, -NHR₁₁, -NR₁₂R₁₃, -Cl, -Br, -F,

50 en la que

R₁₁, R₁₂ y R₁₃ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃.

7. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según la reivindicación 6, en el que cuando uno cualquiera de los grupos R₁₁, R₁₂ y R₁₃ de la Fórmula (I) general, si está presente, representa un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes están representados por el grupo -PO(OH)₂.

55

8. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos R₂, R₄, R₅ y R₈, si están presentes, representan independientemente un grupo alquilo no sustituido.

5 9. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los grupos R₃, R₆, R₇, R₉ y R₁₀, si están presentes, representan independientemente un grupo alquilo sustituido, el uno o más sustituyentes están representados por el grupo -PO(OH)₂.

10 10. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos un compuesto fosfónico de la Fórmula (I) se selecciona entre: ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido hidroxietil-iminobis-(metilen-fosfónico), ácido amino-tris-(metilen fosfónico), ácido etilendiamina tetra-(metilen fosfónico), ácido dietilentriamina-penta-(metilen fosfónico), ácido (1-aminoetiliden) bisfosfónico, ácido oxidrónico, ácido pamidrónico, ácido alendrónico, ácido (1-hidroxi-2-metil-1-fosfonopropil) fosfónico, ácido (aminometilen) bisfosfónico, ácido 1-hydroxipentan-1,1-bisfosfónico, ácido [(2-hidroxiopropan-1,3-diil) bis(nitrilometano-diil)] tetraquis-fosfónico, ácido clodrónico, ácido (difluorometilen) bisfosfónico, ácido (dibromometilen) bisfosfónico, ácido (hidroximetano) bisfosfónico.

15 11. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el sustrato de celulosa comprende fibras de celulosa de origen natural o artificial, o mezclas de los mismos.

12. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el sustrato de celulosa sulfatado y fosforilado tiene un L.O.I. de entre 25 y 35, más preferentemente de entre 28 y 32.

20 13. El procedimiento de sulfatación y fosforilación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el sustrato de celulosa sulfatado y fosforilado tiene una resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y un tacto sustancialmente iguales a los de un sustrato no tratado.

14. Un sustrato de celulosa con propiedades anti-llama obtenido mediante la implementación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Uso de un compuesto de la Fórmula (I):



25 en la que

R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₁₀, preferentemente C₁₋₅; un grupo N(R₁); un grupo R₂N(R₃)R₄;
 R₁ representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
 30 R₂ y R₄ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
 R₃ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₅N(R₆)R₇;
 R₅ y R₇ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;
 35 R₆ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃; un grupo R₈N(R₉)R₁₀;
 R₈, R₉ y R₁₀ representan independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido C₁₋₅, preferentemente C₁₋₃;

40 con la condición de que el número de grupos -PO(OH)₂ en la Fórmula (I) general no sea mayor que 5; en un procedimiento de sulfatación y fosforilación de un sustrato de celulosa, actuando el compuesto de la Fórmula (I) como agente catalítico en la reacción de sulfatación y agente fosforilante.

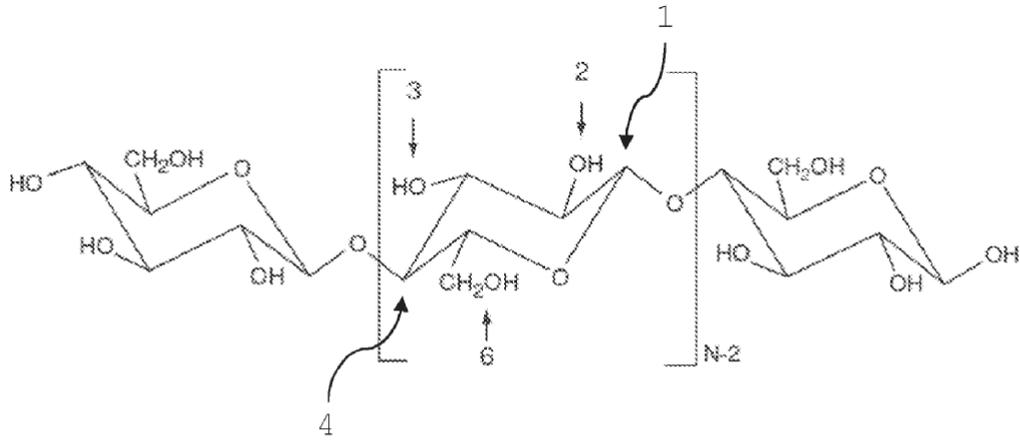


Fig. 1

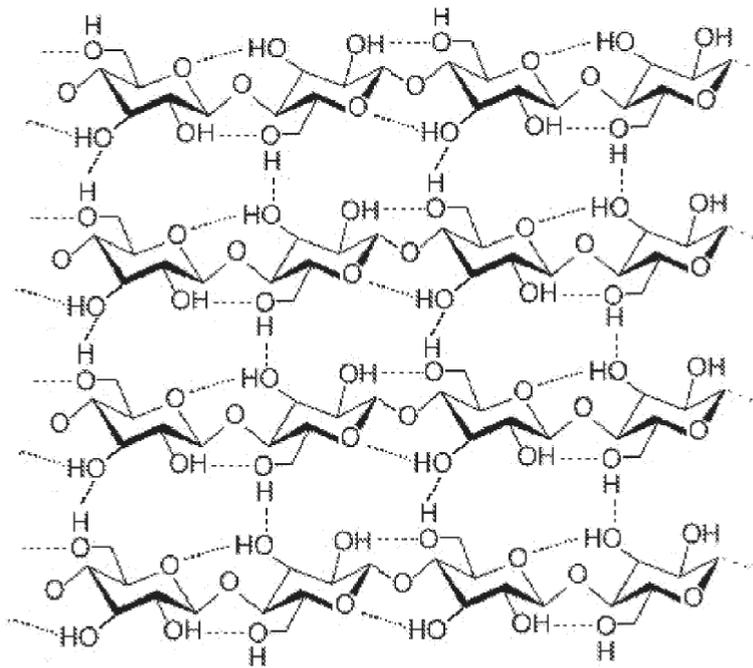


Fig. 2

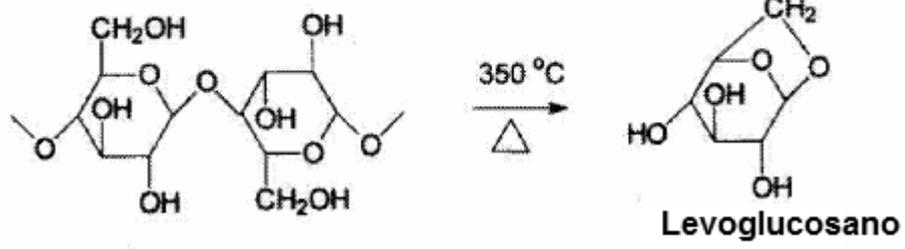


Fig. 3

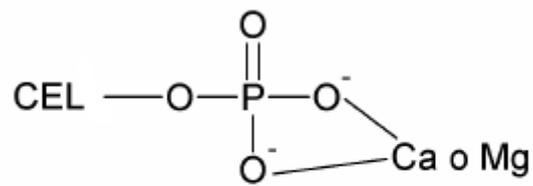


Fig. 4

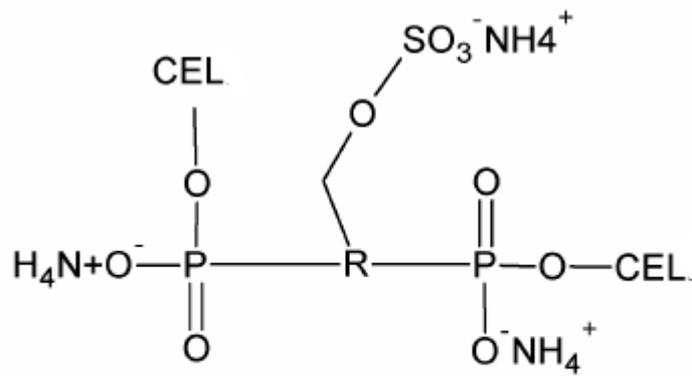


Fig. 5

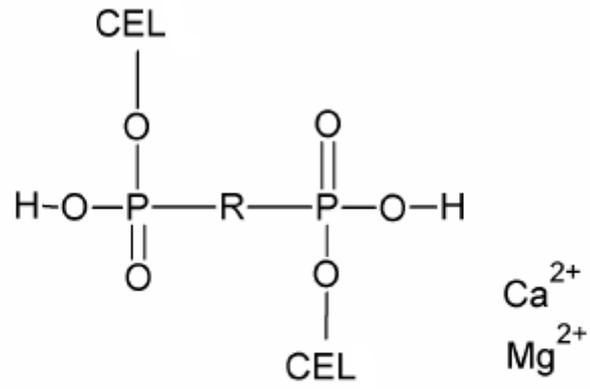


Fig. 6