

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 762**

51 Int. Cl.:

C09K 21/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012** **E 12166027 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2657319**

54 Título: **Composición a base de sulfato de magnesio e hidrógeno-fosfato de diamonio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
07.12.2017

73 Titular/es:

K+S KALI GMBH (100.0%)
Bertha-von-Suttner-Strasse 7
34131 Kassel, DE

72 Inventor/es:

WEBER, RALF y
KLEINE-KLEFFMANN, ULRICH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 645 762 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

Composición a base de sulfato de magnesio e hidrógeno-fosfato de diamonio

La presente invención se refiere a composiciones que pueden obtenerse mediante conversión de un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio y otra sustancia inorgánica, en particular sulfato de magnesio anhidro. La invención también se refiere a la preparación de las composiciones y a su uso como agente ignífugo.

Para el aislamiento térmico de construcciones, nuevas y antiguas, se emplean materiales aislantes que en muchos casos se preparan de materiales fibrosos orgánicos, renovables o reciclados, tales como viruta de madera, trozos de madera, lana de oveja o residuos de papel. Puesto que tales materiales casi siempre son fácilmente inflamables, comparativamente, durante su transformación en materiales aislantes por lo regular se les adicionan agentes ignífugos. Como agentes ignífugos se aplican determinadas sales y mezclas de sales que habitualmente se mezclan en una forma finamente molida con los materiales fibrosos orgánicos. A este respecto mezclas de boratos con otras sales como, en particular, sal de Epson ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) han presentado buenos resultados, en cuyo caso la sal de Epson contribuye ante todo a la inhibición de la adición por su alto contenido de hidrato. Puesto que recientemente la inocuidad toxicológica de los boratos y del ácido bórico se ha puesto en duda de manera creciente, existe una necesidad de alternativas.

Básicamente se sabe que los fosfatos de amonio tales como, por ejemplo, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, tienen un efecto inhibidor del fuego. Los experimentos propios del inventor han mostrado, no obstante, que los boratos no pueden reemplazarse simplemente por fosfatos de amonio. Por lo tanto, al moler mezclas de sal de Epson y fosfato de amonio, en lugar del polvo deseado se presentan composiciones de tipo goma que se adhieren con frecuencia al equipo de molienda. Estas mezclas tienen, por lo tanto, propiedades insuficientes para el tratamiento que excluyen su empleo a gran escala industrial.

En la publicación US 4,374,171, además de una serie de sales inhibidoras de la llama, también se lista el sulfato de magnesio y el hidrógeno-fosfato de amonio. Sin embargo, la publicación US 4,374,171 no divulga ni mezclas de estas sales ni sales mezcladas que puedan obtenerse a partir de los mismos. Principalmente, la publicación US 4,374,171 no divulga composiciones que resulten de la conversión de un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio y sulfato de magnesio anhidro.

La publicación GB 1,171,475 describe un procedimiento para dar un acabado ignífugo a la madera, en cuyo caso la madera es impregnada bajo presión, en el primer paso, con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y en un segundo paso con una solución acuosa de MgSO_4 .

La publicación WO 96/00763 describe un procedimiento para dar un acabado ignífugo a la madera, en cuyo caso un material orgánico que absorbe agua se impregna con soluciones acuosas de hidrógeno-sulfato de diamonio y sulfato de magnesio en presencia de ácido fosfórico y ácido acético.

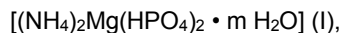
Abdelrazig et al. describen la conversión de óxido de magnesio con hidrógeno-fosfato de amonio que no esté contaminado con hidrógeno-fosfato de diamonio. Como producto intermedio se obtiene schertelita ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), el cual reacciona mediante otra conversión con agua y MgO para obtener estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

La publicación DE 196 48 855 se ocupa del acabado de fibras de queratina o de materiales que contienen celulosa para la inhibición del fuego y para evitar infestación de moho e insectos.

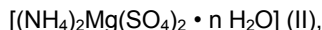
Por lo tanto, el objetivo fundamental de la invención es proporcionar una composición que puede obtenerse de sal de Epson, que no contiene borato pero presenta propiedades ignífugas y de tratamiento, las cuales son comparables a las de las mezclas de sal de Epson y borato.

De manera sorprendente fue encontrado que mediante la conversión de hidratos de sulfato de magnesio, como por ejemplo sal de Epson, con hidrógeno-fosfato de diamonio y sulfato de magnesio anhidro pueden prepararse composiciones que logran el objetivo planteado y, en particular, poseen las propiedades requeridas de tratamiento. Por lo tanto, las composiciones obtenidas de esta manera pueden incorporarse particularmente bien a los materiales aislantes, ante todo a aquellos a base de materiales fibrosos orgánicos.

Son objeto de la invención composiciones sólidas, en forma de partículas, que contienen 40 a 80 % en peso de un compuesto de la fórmula I



o una mezcla del compuesto de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula II



donde m se encuentra en el intervalo de 3 a 5 y n en el intervalo de 5 a 7, así como 20 a 60 % en peso de un hidrato de sulfato de magnesio, en cada caso respecto del peso total de la composición, que pueden obtenerse mediante conversión de al menos un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio ((NH₄)₂HPO₄) y con otro material inorgánico u otras sustancias inorgánicas, en cuyo caso el otro material inorgánico o la otra sustancia inorgánica se selecciona entre sulfato de magnesio anhidro, cloruro de calcio anhidro y sus mezclas; la conversión comprende combinar y entremezclar estrechamente los componentes mencionados.

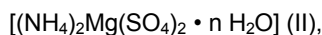
Las composiciones de la invención son composiciones sólidas, por lo regular cristalinas o al menos de manera preponderante cristalinas. En contraste con las composiciones que pueden obtenerse mediante conversión de hidratos del sulfato de magnesio con fosfato de amonio, hidrógeno-fosfato de amonio o dihidrógeno-fosfato de amonio, estas composiciones presentan propiedades ventajosas de tratamiento y pueden tratarse particularmente con materiales aislantes a base de materiales fibrosos para obtener materiales aislantes que disponen de una buena naturaleza ignífuga. Además, los compuestos de la invención son fácilmente accesibles y puede prepararse en forma de partículas, por ejemplo en forma de polvo.

Se supone que la propiedad del otro material inorgánico de enlazar agua es la razón de las propiedades útiles de las composiciones de acuerdo con la invención.

Las composiciones de la presente invención que pueden obtenerse mediante la conversión previamente mencionada contienen por lo regular un compuesto de la fórmula I



o una mezcla del compuesto de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula II



en la cual m habitualmente se encuentra en el intervalo de 2 a 6 y según la invención en el intervalo de 3 a 5 así como n habitualmente se encuentra en el intervalo de 4 a 8 y según la invención de 5 a 7. En la fórmula I m significa principalmente 4, y en la fórmula II n significa principalmente 6.

Según otra forma preferida de realización, los compuestos de la invención contienen adicionalmente un hidrato del sulfato de magnesio, que por mol de MgSO₄ contiene 1 a 10, de preferencia 4 a 8 y principalmente 6 equivalentes de H₂O.

De preferencia, la composición contiene 30 a 100 % en peso, según la invención 40 a 80 % en peso, de un compuesto de la fórmula I o de una mezcla de compuestos de las fórmulas I y II, así como 0 a 70 % en peso, según la invención 20 a 60 % en peso, del hidrato del sulfato de magnesio, en cada caso respecto del peso total de la composición.

Una forma preferida de realización de la invención se refiere a composiciones que pueden obtenerse mediante conversión de al menos un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio ((NH₄)₂HPO₄) y con sulfato de magnesio anhidro en calidad del otro material inorgánico.

Las composiciones de la invención contienen preferiblemente menos de 20 % en peso, principalmente menos de 15 % en peso y especialmente menos de 10 % en peso de compuestos que son diferentes de los compuestos de las fórmulas I y II así como del sulfato de magnesio-hidrato, en cada caso respecto del peso total de la composición.

En tanto las composiciones pueden obtenerse por conversión de al menos un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio ((NH₄)₂HPO₄) y con otro material inorgánico que se selecciona entre cloruro de calcio anhidro y sus mezclas, la fracción de sustancias que se diferencian de los compuestos de las fórmulas I y II así como del sulfato de magnesio-hidrato, también son de más de 20 % en peso, por ejemplo hasta de 50 % en peso, y se encuentra entonces de preferencia en el intervalo de 5 a 50 % en peso, principalmente en el intervalo de 10 a 30 % en peso, en cada caso respecto del peso total de la composición. Las sustancias que son diferentes de los compuestos de las fórmulas I y II así como del sulfato de magnesio-hidrato son en este caso, ante todo, zeolitas, cloruro de calcio anhidro e hidratos del cloruro de calcio, por ejemplo cloruro de calcio hexahidrato.

La identidad y el contenido de compuestos de las fórmulas I y II, del sulfato de magnesio-hidrato y de la mayoría de los otros compuestos que se presentan opcionalmente en las composiciones de la invención pueden determinarse mediante difracción de rayos X en polvo comparando un difractograma de polvo con difractogramas de polvo de referencia correspondientes. Métodos de este tipo son conocidos por el experto en la materia y pueden realizarse de una manera conocida per se, por ejemplo con ayuda del software de difracción de rayos X en polvo: "EVA" Ver. 12.0.0.0 de la compañía Bruker AXS, base de datos: Powder Diffraction Files (PDF-2, edición 1999; conjuntos de datos 1-49, plus 70-86) del International Center for Diffraction Data (ICDD).

De la ausencia de reflejos que son característicos para los compuestos de partida, principalmente hidrógeno-fosfato de diamonio y sulfato de magnesio anhidro o cloruro de calcio anhidro, puede concluirse además que su contenido respectivo es pequeño según la evaluación cualitativa del diagrama de RDA. Los reflejos característicos para MgSO₄

en forma del anhidrato, la sal de Epson y otros materiales de partida y subproductos pueden tomarse de la bibliografía o de bases de datos relevantes del International Centre for Diffraction Data (JCPDS).

El compuesto de la fórmula I contenido por lo regular en las composiciones según la invención presenta en un difractograma de rayos X en polvo, registrado a 25 °C (radiación Cu-K α : $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$) al menos 3 y principalmente al menos 5 y especialmente al menos 7 o todos los valores d de la siguiente tabla 1, en cuyo caso presenta de preferencia al menos 3, principalmente al menos 5 y especialmente al menos 7 de los reflejos respectivos cuya intensidad relativa es de al menos 30 % con respecto a la intensidad del pico más fuerte (100 % de intensidad relativa). Las intensidades medidas pueden desviarse de los valores indicados en cierta medida puesto de cierta manera que dependen de la preparación de las muestras. En la tabla 1 se indican los reflejos característicos del compuesto I como distancias de denominación de red d (en unidades angstrom) que pueden calcularse con la relación de Bragg a partir de los valores 2θ .

Tabla 1

Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
5,1910 $\pm$ 0,0005	100
5,9150 $\pm$ 0,0005	79
4,3100 $\pm$ 0,0005	51
3,4624 $\pm$ 0,0005	35
5,9572 $\pm$ 0,0005	34
3,0122 $\pm$ 0,0005	33
3,9016 $\pm$ 0,0005	32
2,5845 $\pm$ 0,0005	28
3,3563 $\pm$ 0,0005	21
3,5925 $\pm$ 0,0005	21
2,5757 $\pm$ 0,0005	20
5,7450 $\pm$ 0,0005	19

De manera correspondiente, el compuesto de fórmula II que esta contenido opcionalmente en las composiciones según la invención presenta en un difractograma de rayos X en polvo (radiación de Cu-K α : $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$) registrado a 25 °C al menos 3 y principalmente al menos 5 y especialmente al menos 7 o todos los valores d de la siguiente tabla 2 en la cual se indican de preferencia al menos 3, principalmente al menos 5 y especialmente al menos 7 de los reflejos respectivos cuya intensidad relativa es de al menos 30 % respecto a la intensidad del pico más fuerte (100 % de intensidad relativa). Las intensidades medidas pueden desviarse de los valores indicados hasta cierto alcance puesto que de manera conocida dependen de la preparación de las muestras. En la tabla 2 se indican los reflejos característicos del compuesto II como distancias de denominación de la red d (en unidades ángstrom) que pueden calcularse con la relación de Bragg a partir de los valores 2θ .

Tabla 2

Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
4,2054 $\pm$ 0,0005	100
3,8022 $\pm$ 0,0005	85
4,2633 $\pm$ 0,0005	58
5,3750 $\pm$ 0,0005	55
3,1510 $\pm$ 0,0005	54
3,0123 $\pm$ 0,0005	34
2,7834 $\pm$ 0,0005	34

Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
4,1391 ± 0,0005	31
5,1510 ± 0,0005	30
4,3235 ± 0,0005	26
3,0529 ± 0,0005	23
2,4623 ± 0,0005	22

Los otros compuestos contenidos eventualmente en las composiciones de la invención pueden identificarse en un difractograma de rayos X en polvo (radiación de Cu-K α : $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$), registrado a 25 °C, de una composición según la invención opcionalmente por medio de los reflejos indicados en la siguiente tabla 3, en la cual para la identificación de normalmente se consultan al menos 3 de los valores d indicados con una intensidad relativa de al menos 30 %. Las intensidades medidas pueden desviarse de los valores indicados hasta cierto alcance puesto que dependen de manera conocida de la preparación de las muestras. Para zeolitas, los reflejos correspondientes pueden tomarse de la siguiente base de datos: base de datos de estructuras de zeolita <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>

Tabla 3

Impureza	Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,3208 ± 0,0005	100
	4,3766 ± 0,0005	53
	3,0407 ± 0,0005	47
	3,8800 ± 0,0005	30
	2,9850 ± 0,0005	26
NH ₄ H ₂ PO ₄	5,3243 ± 0,0005	100
	3,0673 ± 0,0005	90
	3,0779 ± 0,0005	85
	3,7507 ± 0,0005	55
	2,0091 ± 0,0005	40
MgSO ₄ • 6 H ₂ O	3,4050 ± 0,0005	100
	4,8150 ± 0,0005	75
	3,3510 ± 0,0005	70
	3,3130 ± 0,0005	70
MgSO ₄	3,5300 ± 0,0005	100
	3,6100 ± 0,0005	70
	4,1500 ± 0,0005	30
MgHPO ₄ • 3 H ₂ O	3,0407 ± 0,0005	100
	3,4616 ± 0,0005	66
	3,0858 ± 0,0005	54
	5,9452 ± 0,0005	52

Impureza	Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
	4,7141 ± 0,0005	47
CaCl ₂ • 6 H ₂ O	3,9380	100
	2,1596	93
	6,8207	82
	3,4211	75
	2,7904	74
	2,5826	67
	2,2736	62
	2,5780	46
	1,7065	24
	1,4884	19
	1,9773	17
	1,9689	16
	1,9690	16
	1,4920	12
	1,8991	11
	1,4550	10
	1,5658	7
	1,5658	7
	1,5689	6
	1,7670	6
	1,7106	5
	1,2255	5
	1,1891	5
	1,3930	5
CaCl ₂	3,0634 ± 0,0005	100
	4,4780 ± 0,0005	85
	2,3337 ± 0,0005	52
	2,8579 ± 0,0005	32
	1,9091 ± 0,0005	29
	2,2390 ± 0,0005	28
	2,3628 ± 0,0005	25
	2,1000 ± 0,0005	21
	3,4843 ± 0,0005	17

Impureza	Valor d (Å)	Intensidad rel. (%)
	1,9013 ± 0,0005	13
	1,5317 ± 0,0005	12
	1,8640 ± 0,0005	12
	1,7902 ± 0,0005	11
	1,6923 ± 0,0005	8
	1,2528 ± 0,0005	7
	1,5567 ± 0,0005	6
	1,2080 ± 0,0005	6
	3,1200 ± 0,0005	5
	1,5600 ± 0,0005	5
	1,2506 ± 0,0005	5

Las composiciones preferidas de la invención presentan una relación molar de fósforo a azufre que se encuentra por lo regular en el intervalo de 2:1 a 1:5, de preferencia en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y principalmente en el intervalo de 1:1 a 1:3. La proporción molar de fósforo a azufre de las composiciones puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis elemental.

5

Las composiciones preferidas de la invención presentan una proporción molar de fósforo a magnesio que por lo regular se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:5, de preferencia en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y principalmente en el intervalo de 1:1 a 1:3. La proporción molar de fósforo a magnesio de las composiciones puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis elemental.

Además, se prefieren aquellas composiciones de la invención que presentan un contenido de agua de 5 a 50 % en peso, principalmente 10 a 40 % en peso y especialmente de 10 a 30 % en peso, respecto del peso total de la composición. El contenido de agua de las composiciones puede determinarse, por ejemplo, mediante titulación de Karl-Fischer.

10

Las composiciones de la invención de preferencia tienen un contenido de fósforo, calculado como fosfato de 10 a 40 % en peso, principalmente de 15 a 35 % en peso y especialmente de 15 a 30 % en peso, respecto del peso total de la composición.

15

Además, se ha encontrado un procedimiento para la preparación de las composiciones según la invención que se caracteriza porque se convierte al menos un hidrato del sulfato de magnesio, como por ejemplo sal de Epson, con hidrógeno-fosfato de diamonio ((NH₄)₂HPO₄) conjuntamente con otro material inorgánico el cual se selecciona entre cloruro de calcio anhidro y sulfato de magnesio anhidro y sus mezclas, y en cuyo caso la conversión comprende combinar y entremezclar estrechamente los componentes mencionados.

20

De preferencia, para la preparación del material según la invención se emplea el otro material inorgánico en cantidades tales que la participación en peso del otro material inorgánico, en cada caso respecto de la cantidad total de hidrato del sulfato de magnesio hidrógeno-fosfato de diamonio y del otro material inorgánico en la mezcla de reacción, se encuentre en el intervalo de 5 a 50 % en peso, principalmente en el intervalo de 10 a 30 % en peso.

25

De preferencia, el hidrato del sulfato de magnesio se emplea en cantidades tales que el contenido de agua, en cada caso respecto de la cantidad total de hidrato del sulfato de magnesio hidrógeno-fosfato de diamonio y del otro material inorgánico en la mezcla de reacción, se encuentre en el intervalo de 5 a 50 % en peso, principalmente 10 a 40 % en peso y especialmente de 10 a 30 % en peso.

De preferencia, el hidrato del sulfato de magnesio y (NH₄)₂HPO₄ se emplea en una proporción de cantidad tal que en la composición obtenida por la conversión la proporción molar del fósforo al azufre se encuentra por lo regular en el intervalo de 2:1 a 1:5, de preferencia en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y principalmente en el intervalo de 1:1 a 1:3.

30

En una forma preferida de realización de la invención, como otra sustancia inorgánica se emplea sulfato de magnesio anhidro, es decir que en el procedimiento de la invención se hacen reaccionar entre sí el hidrato del sulfato de magnesio, el sulfato de magnesio anhidro y (NH₄)₂HPO₄.

35

En esta forma preferida de realización del procedimiento de la invención, de preferencia se emplean el hidrato del sulfato de magnesio, el sulfato de magnesio anhidro y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en una proporción molar tal que en la composición obtenida después de la conversión, la proporción molar del fósforo al azufre se encuentre por lo regular en el intervalo de 2:1 a 1:5, de preferencia en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y principalmente en el intervalo de 1:1 a 1:3.

- 5 En esta forma preferida de realización del procedimiento de la invención, de preferencia se emplean el hidrato del sulfato de magnesio y el sulfato de magnesio anhidro en una proporción molar en el intervalo de 1:4 a 4:1, de preferencia de 1:3 a 3:1 y especialmente de 1:2,5 a 2:1.

- 10 En otra forma de realización de la invención, como otra sustancia inorgánica se emplea cloruro de calcio anhidro, es decir que en el procedimiento según la invención se hacen reaccionar entre sí el hidrato del sulfato de magnesio, cloruro de calcio anhidro y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

- 15 En otra forma de realización, como otra sustancia inorgánica se emplea al menos una zeolita; es decir que en el procedimiento según la invención se hacen reaccionar entre sí el hidrato del sulfato de magnesio, al menos una zeolita y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. La zeolita es preferiblemente una zeolita deshidratada al menos parcialmente, es decir que la zeolita contiene normalmente no más del 50 % de la cantidad de agua que es capaz de enlazarse. Principalmente se emplea una zeolita en gran medida o completamente deshidratada; es decir que la zeolita contiene normalmente no más del 10 % de la cantidad de agua que es capaz de enlazarse. Las zeolitas adecuadas son conocidas por el experto en la materia. Son adecuadas zeolitas tanto naturales como también sintéticas, principalmente aquellas zeolitas que son adecuadas como tamices moleculares y pueden enlazar agua. Ejemplos de zeolitas sintéticas adecuadas son las zeolitas del tipo zeolita A, zeolita X, zeolita Y, zeolita L, ZSM5 y ZSM11. Ejemplos de zeolitas naturales adecuadas son las formas deshidratadas al menos parcialmente de la faujasita, de la mordenita y de la estilbita.

Según un grupo de formas preferidas de realización del procedimiento según la invención, como hidrato del sulfato de magnesio se emplea sal de Epson ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

- 25 Principalmente, para la conversión según el procedimiento de la invención se combina una mezcla de un hidrato del sulfato de magnesio, del otro componente inorgánico, principalmente sulfato de magnesio anhidro, y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en la proporción de cantidades antes mencionada y se entremezclan estrechamente, por ejemplo por medio de un extrusor o por medio de dispositivos adecuados de agitación, de amasado o de triturado. El entremezclado se efectúa de preferencia moliendo por medio de dispositivos adecuados como principalmente molinos de impacto, entre otros también trituradores de mandíbula, trituradores de rotación, trituradores de rodillo, trituradores de martillo, trituradores de leva, trituradores de tornillo sinfín, molinos de rodillo, rodillos de impacto y de centrifugación.

- 30 La conversión según el procedimiento de la invención es exotérmica. En este caso ha demostrado ser ventajoso realizar la conversión de los reactantes, hidrato de sulfato de magnesio, hidrógeno-fosfato de diamonio y el otro componente inorgánico en el procedimiento utilizando el calor de la reacción. De preferencia, en este caso, no se excede una temperatura de 70 °C. Por lo tanto, opcionalmente la mezcla de reacción se refrigera. La conversión se efectúa principalmente a temperaturas en el intervalo de 10 a 70 °C.

- 40 Después de finalizada la reacción, por lo regular la composición resultante se enfría a la temperatura ambiente. En este caso, normalmente se obtiene una masa sólida, cristalina o al menos de manera preponderante cristalina que se presenta en forma de partículas al menos en el caso en que el entremezclado se haya efectuado mediante molienda. Luego, por lo regular, al menos el 90 % en peso de las partículas tendrán un diámetro que es inferior a 2 mm y de preferencia inferior a 1 mm. Por ejemplo, al menos el 90 % en peso de las partículas pueden presentar un diámetro de partícula en el intervalo de 0,01 a 2 mm y especialmente de 0,1 a 1 mm. El diámetro de partícula puede determinarse mediante análisis con tamices.

- 45 El procedimiento de la invención hace posible preparar las composiciones según la invención en la calidad descrita previamente y con las especificaciones descritas previamente. El procedimiento permite además preparar las composiciones según la invención, que contienen un compuesto de la fórmula I o una mezcla de los compuestos de las fórmulas I y II y comprenden opcionalmente, de manera adicional, uno o varios hidratos del sulfato de magnesio. Principalmente, con el procedimiento puede prepararse el compuesto I y opcionalmente el compuesto II con altos rendimientos, por lo regular prácticamente de 100 % respecto de los materiales de partida, es decir de hidrato de sulfato de magnesio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y anhidrato de sulfato de magnesio.

- 50 Las composiciones preparadas con el procedimiento según la invención contienen preferentemente 30 a 100 % en peso, de preferencia 40 a 80 % en peso de un compuesto de la fórmula I o de una mezcla de los compuestos de las fórmulas I y II, así como 0 a 70 % en peso, de preferencia 20 a 60 % en peso, de un hidrato del sulfato de magnesio, en cada caso respecto del peso total de la composición. Además, las composiciones de la invención, preparadas con el procedimiento según la invención, poseen las buenas propiedades de tratamiento previamente mencionadas.

- 55 La invención se refiere además al uso de las composiciones según la invención en calidad de agentes ignífugos en diversos campos de aplicación. Las composiciones son adecuadas principalmente como agentes ignífugos en materiales aislantes, especialmente aquellos a base de materiales fibrosos orgánicos tales como, por ejemplo, fibras celulósicas recuperadas de papel de desecho, fibras de madera lana de oveja.

De manera correspondiente, la invención también se refiere a materiales aislantes a base de materiales fibrosos orgánicos que han sido tratados con una composición de la invención que funge como agente ignífugo. El tratamiento se efectúa por lo regular entremezclando los materiales fibrosos con una composición según la invención, por ejemplo en un tambor de mezclado o una planta de triturado.

- 5 Un material aislante según la invención, al cual puede accederse de esta manera, contiene una composición de la invención habitualmente en una cantidad de 2 a 25 % en peso, principalmente de 5 a 20 % en peso y especialmente de 7 a 15 % en peso, respecto del peso del material aislante.

La composición de la invención y el procedimiento de la invención se explicará con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

- 10 Instructivo general para los ejemplos 1 a 10:

- 15 Para los ejemplos 1 a 10 han sido mezcladas respectivamente la sal de Epson (calidad técnica), sulfato de magnesio anhidro y una sal de fosfato de amonio que es $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, una mezcla de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, en las cantidades indicadas en la tabla 4. Las mezclas, cuyo peso total fue respectivamente de 50 g, fueron molidas respectivamente 60 segundos en un molino universal IKA tipo M20 (potencia del motor 260 vatios) a aproximadamente 20000 revoluciones por minuto. La temperatura de la mezcla fue medida antes e inmediatamente después del procedimiento de molienda y se indica para cada ejemplo en la tabla 4. Igualmente, en la tabla 4 se listan los valores de pH de suspensiones acuosas al 5 % en peso de las composiciones obtenidas respectivamente después de la molienda.

Tabla 4

Ejemplo	Sal de Epson [g]	$\text{MgSO}_4^{\text{a)}$ [g]	Sal AP 1 ^{b)} [g]	Sal AP 2 ^{b)} [g]	Sal AP 3 ^{b)} [g]	Temperatura ^{c)} [°C]		Valor de pH ^{d)}
						Inicio	Final	
1	25,00	8,33	16,67			22	51	4,8 (23°C)
2	21,43	14,29	14,29			25	53	4,9 (24°C)
3	18,75	18,75	12,50			24	62	4,8 (25°C)
4	25,00	8,33		16,67		24	40	5,4 (24°C)
5	21,43	14,29		14,29		24	45	5,5 (23°C)
6	18,75	18,75		12,50		24	55	5,6 (23°C)
7	25,00	8,33			16,67	25	54	4,8 (23°C)
8	21,43	14,29			14,29	24	60	4,8 (23°C)
9	18,75	18,75			12,50	24	62	4,8 (23°C)
10	30,00	0			20,00	23	52	4,8 (23°C)

^{a)} sulfato de magnesio anhidro;

^{b)} fosfato de amonio – sal 1 (Sal AP 1) = dihidrógeno-fosfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$; Sal AP 2 = mezcla de dihidrógeno-fosfato de amonio e hidrógeno-fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Sal AP 3 = hidrógeno-fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;

^{c)} Temperaturas de la mezcla de reacción antes y directamente después de la operación de molienda;

^{d)} valores de pH de la suspensión acuosa al 5 % en peso de la composición obtenida después de la reacción

- 20 Observaciones:

Ejemplo 1: El material molido fue adherido en gran parte de manera viscosa y plástica a la pared del molino y al rotor; no se formó polvo; durante la molienda, el molino corrió con dificultad entre los 42 45 segundos.

Ejemplo 2: De manera similar al ejemplo 1, aunque con apelmazamientos todavía más viscosos.

- 25 **Ejemplo 3:** De manera similar al ejemplo 2, aunque una masa a un más viscosa la cual casi no podía desprenderse de la cámara del molino.

Ejemplo 4: De manera similar al ejemplo 1, aunque un poco menos viscosa; durante la molienda, el molino corrió con dificultad entre los 15 y los 20 segundos.

Ejemplo 5: De manera similar al ejemplo 3; el molino corrió con dificultad entre los 20 y los 25 segundos.

5 **Ejemplo 6:** El material molido quedó apelmazado en el molino y pudo desprenderse sólo con dificultad; el molino corrió con dificultad entre los 20 los 25 segundos.

Ejemplo 7: El material molido era de manera predominante fino y polvoroso. En la pared del molino se encontró una capa delgada, adhesiva, que no se podía desprenderse fácilmente. Al abrir el molino, se observó una ligera columna de polvo; durante la operación de molienda no fue perceptible una reducción de la potencia.

Ejemplo 8: De manera similar al ejemplo 7: la capa delgada en la pared del molino no se adhirió de manera fija.

10 **Ejemplo 9:** De manera similar al ejemplo 8; sólo en el sector superior del molino se adhirió una capa delgada en la pared del molino, la cual pudo retirarse fácilmente.

Ejemplo 10: Una gran parte del material molido colgaba en el sector superior de la cámara de molino, parecía húmeda y pudo desprenderse fácilmente. Otra parte se adhirió como una capa fija en la cámara inferior del molino y pudo desprenderse con dificultad. Durante la operación de molienda no se observó una disminución de la potencia.

15 **Análisis de fases por medio de difracción de rayos X (RDA):**

20 El registro de los difractogramas de rayos X en polvo se efectuó con un difractómetro Advance tipo D8 de la compañía Bruker, AXS (298 K, radiación Cu-K α : $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$), incremento: 0,018385738, duración de paso: 0,2 segundos, detector: Lynx Eye. Los análisis de fases de las composiciones obtenidas en los ejemplos 1 a 10 se recopilan en la tabla 5. La clasificación de las fases según la probabilidad más alta se efectuó por medio de material comparativo mediante los Powder Diffractions Files (PDF-2, edición 1999, Data Sets 1-49, plus 70-86) del International Center for Diffraction Data (ICDD). El límite de detección se encontró según la fase entre 0,1 y 5 %.

Tabla 5: Clasificaciones de fases de las composiciones preparadas ¹⁾

	Ejemplo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(NH ₄) ₂ Mg(HPO ₄) ₂ • 4 H ₂ O							++	++	++	++
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ • 6 H ₂ O	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
(NH ₄) ₂ SO ₄							(++)	(++)	(++)	(++)
MgSO ₄ • 6 H ₂ O	++	++	++	+	+	+	++	++	++	-
MgSO ₄	++	++	++	(+)	++	++	(+)	++	++	-
MgHPO ₄ • 6 H ₂ O										
MgHPO ₄ • 3 H ₂ O	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)				
NH ₄ H ₂ PO ₄	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
(NH ₄) ₂ HPO ₄				-	(+)	(+)				

¹⁾ :

++ Fase presente claramente;

(++) Fase presente probablemente de modo claro, pero debido a las superposiciones no pudo efectuarse una clasificación definitiva;

+ Fase presente como subcomponente o como traza;

(+) Fase presente probablemente como subcomponente o como traza, pero debido a las superposiciones no pudo efectuarse una clasificación definitiva;

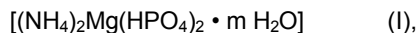
- Fase no detectada o por debajo del límite de detección.

Tal como puede verse en la tabla 4, solamente los productos obtenidos en los ejemplos 4 a 9 son composiciones según la invención, puesto que en los ejemplos 1 a 3 solamente fue empleado $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ pero no $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y en el ejemplo 10 no se usó MgSO_4 anhidro. Tal como se ha descrito anteriormente en las "Observaciones", las composiciones de los ejemplos 7 a 9 tienen propiedades ostensiblemente mejoradas de tratamiento en comparación con todas las otras.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición sólida en forma de partículas, que contiene del 40 al 80 % en peso de un compuesto de la fórmula I



o de una mezcla del compuesto de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula II

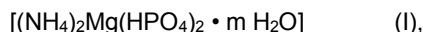


en las cuales m se encuentra en el intervalo de 3 a 5 y n se encuentra en el intervalo de 5 a 7, así como del 20 al 60 % en peso de un hidrato del sulfato de magnesio,

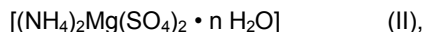
10 en cada caso respecto del peso total de la composición, que puede obtenerse mediante conversión de al menos un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ y con otro material inorgánico que se selecciona entre cloruro de calcio anhidro y sulfato de magnesio anhidro y sus mezclas, comprendiendo la conversión combinar y entremezclar estrechamente los componentes mencionados.

2. Composición sólida en forma de partículas según la reivindicación 1, en la cual el otro material inorgánico es sulfato de magnesio anhidro.

15 3. Composición sólida en forma de partículas según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene un compuesto de la fórmula I



o una mezcla del compuesto de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula II



en las cuales m significa 4 y n significa 6.

20 4. Composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el hidrato del sulfato de magnesio contiene de 1 a 10 moles de H_2O por mol de MgSO_4 .

5. Composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual la proporción molar del fósforo al azufre se encuentra en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y en especial en el intervalo de 1:1 a 1:3.

25 6. Composición sólida, en forma de partículas según una de las reivindicaciones anteriores, la cual presenta un contenido de agua de 10 a 40 % en peso, respecto del peso total de la composición.

7. Composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones anteriores, que presenta un contenido de fósforo, calculado como fosfato, del 15 al 30 % en peso respecto del peso total de la composición.

30 8. Procedimiento para la preparación de una composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque se hace reaccionar al menos un hidrato del sulfato de magnesio con hidrógeno-fosfato de diamonio $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ conjuntamente con otro material inorgánico que se selecciona entre cloruro de calcio anhidro y sulfato de magnesio anhidro y sus mezclas y la conversión comprende combinar y entremezclar estrechamente los componentes mencionados.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, que se caracteriza porque el otro material inorgánico es sulfato de magnesio anhidro.

35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, que se caracteriza porque se emplean el hidrato del sulfato de magnesio, el sulfato de magnesio anhidro y el hidrógeno-fosfato de diamonio $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ en una proporción de cantidades tal que la proporción molar del fósforo al azufre se encuentra en el intervalo de 1,5:1 a 1:4 y en especial en el intervalo de 1:1 a 1:3.

40 11. Procedimiento según las reivindicaciones 9 o 10, que se caracteriza porque se emplean el hidrato del sulfato de magnesio y el sulfato de magnesio anhidro en una proporción molar en el intervalo de 1:3 a 3:1.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, que se caracteriza porque se muele una mezcla de sulfato de magnesio, hidrógeno-fosfato de diamonio y otro material inorgánico.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 12, que se caracteriza porque como hidrato del sulfato de magnesio se emplea sal de Epson.

45 14. Uso de una composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 7, como agente ignífugo, en especial en materiales aislantes a base de materiales fibrosos orgánicos, especialmente materiales aislantes hechos de papel de desecho, fibras de madera o lana de oveja.

15. Material aislante a base de materiales fibrosos orgánicos que contiene una composición sólida en forma de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 7, de preferencia en una cantidad del 5 al 20 % en peso, respecto del material aislante.