

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 461**

51 Int. Cl.:

C09K 21/14 (2006.01)

B27N 9/00 (2006.01)

C08B 31/00 (2006.01)

C08B 31/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055468**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13710395 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2825615**

54 Título: **Uso de un retardante de llama que presenta derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo para mejorar las propiedades retardantes de llama de la madera y los materiales compuestos de madera**

30 Prioridad:
16.03.2012 DE 102012204238

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

73 Titular/es:
**TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (100.0%)
MommSENstrasse 11
01062 Dresden, DE**

72 Inventor/es:
**PASSAUER, LARS;
FISCHER, STEFFEN;
BENDER, HANS;
TECH, SÖREN y
WAGENFÜHR, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:
LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 762 461 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

5 Uso de un retardante de llama que presenta derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo para mejorar las propiedades retardantes de llama de la madera y los materiales compuestos de madera

La invención se refiere al uso de un retardante de llama que presenta polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo para mejorar las propiedades retardantes de llama de la madera y los materiales compuestos de madera. La invención se refiere, además, a un material compuesto de madera con propiedades retardantes de llama mejoradas, así como a un método para su producción.

10 Debido a su carácter natural, la madera y los materiales a base de madera ya pueden resistir incendios durante cierto período de tiempo. Sin embargo, mediante el uso de retardantes de llama adecuados, esta propiedad también puede aumentar considerablemente. Esto permite el uso recomendado de materiales a base de madera como material de construcción, también en términos de seguridad contra incendios. Dependiendo de la seguridad contra
15 incendios requerida, los retardantes de llama se pueden aplicar directamente a la madera nativa o ya tratada o se pueden incorporar directamente al material compuesto de madera.

Sin embargo, la mayoría de los agentes de protección contra incendios convencionales utilizados son críticos debido a su composición química en términos de toxicidad, compatibilidad ambiental y degradabilidad. Generalmente se
20 hace una distinción entre cuatro grupos de retardantes de llama químicos (en adelante, FSM): el FSM inorgánico, el FSM halogenado, los compuestos de fósforo orgánico y el FSM a base de nitrógeno.

El grupo más grande en términos de volumen son los FSM inorgánicos, sobre todo los hidróxidos metálicos, especialmente el hidróxido de aluminio. A temperaturas de 200 °C, el hidróxido de aluminio comienza a
25 descomponerse en un proceso irreversible al 66% en aluminio y 34% en agua. El agua se evapora y el enfriamiento por evaporación enfría el material por proteger. Sin embargo, el retardo de llama de este proceso es comparativamente bajo, por lo que los hidróxidos metálicos deben introducirse en grandes cantidades en los polímeros por proteger, lo que puede tener un efecto negativo en sus propiedades.

30 Los compuestos que contienen halógeno tienen un efecto químico ignífugo al liberar radicales halógenos en la fase gaseosa que pueden formar halogenuros de hidrógeno.

El halogenuro de hidrógeno neutraliza los radicales de alta energía que se forman durante la combustión, interrumpiendo así un mecanismo en cadena de radicales que contribuye al mantenimiento y la propagación de los
35 incendios. Sin embargo, se produce una fuerte generación de humo, así como la formación de gases de combustión corrosivos. Algunos de los FSM halogenados o sus productos de degradación tampoco son biodegradables y, por lo tanto, pueden acumularse en el organismo de varios seres vivos.

El FSM que contiene fósforo puede ser de naturaleza orgánica como también puramente inorgánica y causar retardo
40 de llama de muchas maneras. Los mecanismos de reacción más importantes de los FSM que contienen fósforo que causan retardo de llama en caso de incendio son la deshidratación y la reticulación o polimerización. Durante la deshidratación, se produce la extracción de agua del material de madera por liberación de ácido fosfórico, que entre otras cosas hace que el material de combustión se enfríe por evaporación. Durante la reticulación, se forma una capa protectora de ácido polifosfórico sobre el material de combustión, que lo protege del suministro de oxígeno sin
45 impedimentos y del calor radiante del fuego. Una desventaja cuando se trabaja con compuestos de fósforo se observa particularmente en los riesgos para la salud al procesar los retardantes de llama.

Los retardantes de llama a base de nitrógeno desarrollan su efecto protector en caso de incendio principalmente a
50 través de la liberación de nitrógeno (N₂). Esto actúa como un gas protector y evita el suministro de oxígeno al foco del incendio.

Los retardantes de llama también se conocen de la técnica anterior, cuya efectividad se basa en una combinación de las clases de FSM enumeradas en el presente documento.

55 El documento DE 4114068 A1 describe una placa de prensa plana ignífuga hecha de un material de placa combustible, cuya inflamabilidad se reduce mediante la adición de un retardante de llama. El retardante de llama consiste en este caso en una combinación de productos químicos, en particular a) una sustancia que puede liberar un ácido inorgánico a una temperatura elevada, b) una sustancia que contiene carbono con grupos hidroxilo esterificables, y c) una sustancia que puede liberar un gas no combustible a temperatura elevada. El retardante de
60 llama todavía es solo ligeramente soluble en agua y las temperaturas de respuesta de las sustancias de a) y c) están por debajo de la temperatura requerida para producir la placa de prensa plana. Una unión o reacción de los

productos químicos tiene lugar, si es que lo hace, solo en el caso de un incendio cuando las temperaturas exceden las temperaturas de respuesta de las sustancias. La baja solubilidad en agua de los productos químicos individuales permite el tratamiento de la placa de prensa plana solo en estado seco, por ejemplo, agregando polvos o granulados. Una impregnación intensiva de los componentes de la placa de prensa plana o una producción de la misma utilizando el proceso húmedo no es posible con tal FSM. Dado que los componentes individuales del FSM también están disponibles como una mezcla física con las fibras o virutas de madera de la placa de prensa plana, la distribución completa de los componentes evita la conversión completa de los productos químicos en caso de incendio.

10 El documento US 2010/0178358 A1 describe un material sólido a base de polisacáridos que tiene al menos un producto químico activo, que también puede ser un retardante de llama. Además, el material contiene un agente complejante que está en condiciones de unir el FSM y unirlo a la matriz polimérica de los polisacáridos. El material a base de polisacárido también tiene cavidades con un tamaño de entre $5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ y $2 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$. El tamaño del agente complejante utilizado corresponde o excede el tamaño de estas cavidades. El modo de acción del químico activo no se describe en este documento. De acuerdo con este documento, sin embargo, debe ser complejo e injertado en el polisacárido usando un agente de reticulación para ser eficaz.

El documento US 2004/0099178 A1 describe un retardante de llama reticulado que contiene polisacáridos, que se produce mediante la reticulación de polímeros naturales o sintéticos con la ayuda de sales de amonio y/o fosfatos. El retardante de llama no se aplica en este caso a un material por proteger o mezclar con él durante su fabricación. Más bien, un material que contiene polisacáridos desde el principio se trata de tal manera que los polisacáridos contenidos se reticulen y el material en sí despliegan un efecto retardante de llama. El efecto retardante de llama se logrará porque el agua se incrusta en el polímero de polisacárido como resultado de la reticulación. En caso de incendio, los polímeros de polisacárido se descomponen endotérmicamente y se libera el agua incorporada, lo que produce un fuerte efecto de enfriamiento del retardante de llama.

El documento US 3250756 A describe un proceso para la esterificación de polímeros que contienen grupos hidroxilo con ácido fosfórico, de modo que se forman aminofosfatos ácidos, siendo también posible fosforilar más de un grupo hidroxilo de los polímeros. Por ejemplo, el alcohol polivinílico y sus derivados, los ésteres de polivinilo, en particular los acetatos de polivinilo parcialmente saponificados, los derivados de celulosa solubles en agua como la metilcelulosa, el almidón como la amilosa y la amilopectina se describen como sustancias poliméricas que contienen grupos hidroxilo. Los fosfatos poliméricos tienen estabilidad térmica y una inflamabilidad reducida, lo que los hace adecuados como impregnaciones ignífugas y para aditivos ignífugos para dispersiones de resinas sintéticas.

30 Heinze, et al. describen la modificación química del almidón con ácido fosfórico y urea. Se utilizan en este caso diferentes derivados de almidón para investigar la influencia del uso de los reactivos en diferentes relaciones molares. Se examinan el grado de sustitución, el comportamiento de hinchamiento, las masas molares (su distribución) y la dispersidad de las muestras individuales. Se señala que las sustancias producidas pueden usarse en alimentos para aplicaciones industriales. (Heinze et al., New Starch Phosphate Carbamides of High Swelling Ability: Synthesis and Characterization, Starch/force 55 (2003) 55-60).

En el documento WO 91/16403 A1, se describe un agente de protección contra incendios que contiene al menos un agente de deshidratación (o agente deshidratante) y un carbohidrato, por ejemplo almidón, como aglutinante. Entre otras cosas, las sales de fosfato, urea, ácido bórico o hidróxidos de aluminio se usan como agentes de deshidratación que, dependiendo de la sustancia por tratar, se mezclan en cierta proporción con el aglutinante. Las ventajas del agente de protección contra incendios resultan de una intensificación del efecto del agente de deshidratación a través de la reticulación causada por el carbohidrato o el almidón dentro de la sustancia a proteger. Se prefiere particularmente el uso del retardante de llama para mezcla como relleno en plásticos. Con este retardante de llama, también, el efecto retardante de llama se basa en el hecho de que la descomposición del retardante de llama tiene lugar endotérmicamente y, por lo tanto, elimina el calor del proceso de combustión. Más allá de ello, se forma vapor de agua como producto de descomposición del retardante de llama, que forma una atmósfera de gas protector que desplaza el oxígeno alrededor del fuego.

Los derivados de polisacáridos reticulados o no reticulados también se usan en otras áreas. Por ejemplo, el documento DE 198 59 123 C1 describe derivados de almidón en los que al menos algunos de los grupos hidroxilo disponibles del polisacárido están esterificados por grupos éster fosfato, con o sin su reticulación. Las unidades de anhidroglucosa están sustituidas, en este caso, con grupos éster fosfato y grupos carbamida, en donde el grado medio de sustitución DS de los grupos carbamida en cada caso está en un intervalo de 0,1 a 1. Los derivados de almidón se obtienen haciendo reaccionar completamente el almidón o los materiales que contienen almidón con un agente fosforilante y urea. En este caso, la reacción tiene lugar a presiones inferiores a 100 torr, como resultado de lo cual los componentes volátiles, por ejemplo, amoníaco, son expulsados del producto de reacción. Esto evita en

gran medida la formación de fosfatos de almidón que contienen amonio. Según el documento, los fosfatos de almidón resultantes son adecuados como componentes adhesivos, para regular la viscosidad de los sistemas acuosos y como superabsorbentes.

- 5 El objetivo de la invención es superar las desventajas del estado de la técnica y presentar un retardante de llama mejorado que sea amigable con el medio ambiente, simple y seguro de usar y que pueda producirse económicamente. Además, debe proporcionarse un material compuesto de madera con propiedades retardantes de llama mejoradas, pudiéndose conseguir las propiedades retardantes de llama mejoradas en forma simple y económica mediante medidas durante o después de la producción del material compuesto de madera. Además, los efectos adversos sobre el medio ambiente, por ejemplo debido a la emisión de sustancias tóxicas o persistentes, deben evitarse durante la fabricación y el uso del material compuesto de madera y también en caso de incendio.

15 El objetivo de la invención se logra mediante el uso de derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo solubles en agua, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25% cada uno, como retardante de llama en madera y materiales compuestos de madera.

20 El retardante de llama contiene derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo solubles en agua o parcialmente solubles en agua con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5 al 25%, preferentemente del 5 al 20% y con preferencia particular, del 10 al 15%. En este caso, los grupos hidroxilo de los derivados de polisacáridos están parcialmente esterificados por grupos fosfato y grupos carbamato, en donde el grado de sustitución para los grupos fosfato es 0,02-1,5 y el grado de sustitución para los grupos carbamato es de 0,01-0,5.

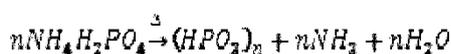
25 Se proporciona un nuevo retardante de llama que contiene derivados de polisacárido cuyos grupos hidroxilo están sustituidos, al menos parcialmente, con compuestos que contienen tanto nitrógeno como fósforo. El contenido de nitrógeno y fósforo respecto del polisacárido es del 2,5 - 25%, preferentemente del 5 - 20% y con preferencia particular, del 10 - 15%. El contenido total de nitrógeno se determina preferentemente usando el método de Kjeldahl o mediante análisis de gases usando un analizador de C/N. El contenido de fósforo total se determina con preferencia fotométricamente usando el método de vanadato-molibdato o espectroscópicamente, por ejemplo, usando espectroscopia Raman, en la medida en que los valores de medición fotométrica estén disponibles para la calibración de un sistema correspondiente [Passauer et al., Carbohydrate Polymers 2010, 82, 809-814]. Los derivados de polisacáridos también son solubles en agua o al menos parcialmente solubles en agua.

35 Los derivados de polisacáridos contenidos en el retardante de llama tienen ventajosamente una gran cantidad de propiedades de protección contra incendios, en particular para materiales a base de madera o materiales compuestos a base de madera. Este efecto también va más allá del efecto ignífugo de los grupos funcionales introducidos en las moléculas de polisacárido de manera sinérgica.

40 Debido a la integración de los grupos que contienen nitrógeno y fósforo, los derivados de polisacáridos así modificados tienen en principio propiedades ignífugas que pueden atribuirse directamente a estos grupos funcionales. Estas propiedades retardantes de llama se desarrollan preferentemente a altas temperaturas debido a la descomposición térmica del retardante de llama.

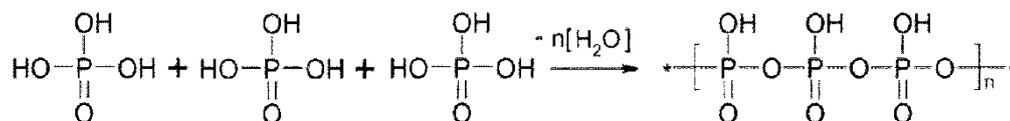
45 Como resultado de los compuestos que contienen fósforo, la formación de ácido polifosfórico conduce en principio a una deshidratación por extracción de agua tanto del polisacárido como de la sustancia de madera por proteger. El agua liberada no solo enfría el proceso de incendio. La deshidratación conduce a una carbonización acelerada de la sustancia de madera. El carbón vegetal así formado actúa como una capa aislante y evita que la descomposición térmica de la sustancia de madera se extienda aún más. Como una sustancia que contiene fósforo, por ejemplo, el fosfato de amonio se puede introducir en la molécula de polisacárido. La formación de ácido polifosfórico a partir del fosfato de amonio se lleva a cabo con la formación de amoníaco de acuerdo con la siguiente ecuación:

50



Además, el ácido fosfórico reacciona para formar una capa de ácido polifosfórico en la fase condensada:

55



Esta capa impide un mayor acceso sin obstáculos al oxígeno y protege la sustancia de la madera del calor radiante

del fuego. Además, la polimerización libera agua nuevamente, lo que, a su vez, contribuye a enfriar el proceso de incendio.

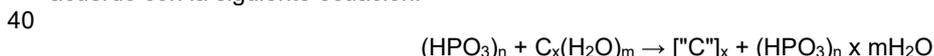
Los grupos funcionales que contienen fósforo introducidos en las moléculas de polisacárido también causan una reacción en la fase gaseosa, en la que los radicales de alta energía formados en la combustión son neutralizados por los subóxidos de fósforo (por ejemplo, radicales PO), lo que conduce a una interrupción del mecanismo en cadena de radicales que tiene lugar en el fuego.

Por introducción de grupos fosfato en las moléculas de polisacárido también aumenta ventajosamente su carácter hidrófilo. La derivatización en particular provoca un aflojamiento de los enlaces intermoleculares, así como una mejora del efecto del polielectrolito o el rechazo de subgrupos de la misma carga parcial dentro del polímero. Esto conduce a un estiramiento de las cadenas de polímero en solución y a un aumento en el rendimiento de hinchamiento, lo que resulta en particular en una mayor capacidad de absorción de agua, una mayor tendencia a la formación de gel y una mayor estabilidad mecánica de las suspensiones acuosas de polisacáridos, lo que facilita su procesamiento y aplicación.

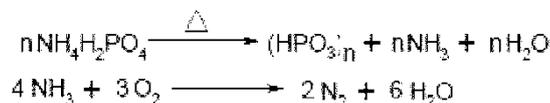
En caso de incendio, los grupos funcionales que contienen nitrógeno en el derivado de polisacárido liberan nitrógeno gaseoso que, como gas protector, dificulta el suministro de oxígeno reactivo al foco del incendio.

En relación con la reticulación mencionada para los grupos que contienen fósforo, el nitrógeno gaseoso también puede hacer que la capa protectora formada a partir de ácido polifosfórico forme espuma. Al formar una capa de espuma voluminosa y aislante, el material inflamable se protege y las llamas se sofocan. Esta capa también tiene un efecto aislante y protege eficazmente el material del calor. Este efecto se llama intumescencia y básicamente requiere la presencia de un donante de carbono, un catalizador de deshidrogenación y un agente de expansión. El donante ácido se libera cuando se expone al calor. Esto elimina el agua del donante de C y conduce a la carbonización del material. En el material compuesto de madera según la invención, los compuestos de fósforo contenidos en el retardante de llama actúan como donantes de ácido o catalizadores de deshidrogenación. En este contexto, los compuestos de nitrógeno contenidos actúan como agentes de expansión, que liberan el gas N₂ necesario para la formación de la espuma. Las propias moléculas de polisacárido actúan como donantes de carbono. Debido a la presencia de todas las sustancias requeridas para la intumescencia en los derivados de polisacáridos del material ignífugo del material compuesto de madera según la invención, la intumescencia y, por lo tanto, la formación de la capa aislante protectora es, en gran medida, independiente de los procesos de transporte en el fuego. Como resultado, la intumescencia tiene lugar de forma más fiable e intensiva en el material compuesto de madera según la invención que en los materiales convencionales. La regulación del grado de sustitución de los derivados de polisacáridos también puede asegurar ventajosamente las relaciones estequiométricas requeridas para la reacción de intumescencia.

La carbonización de la sustancia de madera y los polisacáridos ocurre durante la intumescencia, por ejemplo, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Al mismo tiempo, la gasificación del agente de expansión que contiene nitrógeno, por ejemplo, fosfato de amonio, hace que el material carbonizado forme espuma, formando una capa protectora voluminosa de acuerdo con el siguiente esquema:



Las espumas creadas por la intumescencia ofrecen una protección térmica muy buena y duradera. La combinación de todos los materiales de partida necesarios para la intumescencia en los derivados de polisacáridos solubles en agua permite que los materiales de madera o los materiales compuestos de madera estén equipados con propiedades de protección contra incendios de una manera simple y rentable. Debido a la solubilidad en agua, es ventajosamente posible un tratamiento tanto intrínseco como externo de la madera o materiales compuestos de madera con el retardante de llama.

En el retardante de llama utilizado según la invención, además de la derivatización con grupos fosfato, los polisacáridos también tienen grupos carbamato incorporados. Como resultado, hay derivados de polisacáridos cuyos grupos hidroxilo están al menos parcialmente esterificados por grupos fosfato y grupos carbamato. En este caso, el

grado de sustitución con respecto a los grupos fosfato es de 0,02-1,5 y preferentemente de 0,2-0,90, y el grado de sustitución con respecto a los grupos carbamato es de 0,01-0,5 y preferentemente de 0,05-0,1. El grado de sustitución (DS) indica el número promedio de sustituyentes introducidos por monómero de polisacárido. En el caso del almidón o la celulosa, este monómero es anhidroglucosa con la fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$.

5

Este monómero tiene un máximo de 3 grupos OH reactivos en el átomo de C2, C3 y C6. El grado de sustitución aquí, por lo tanto, puede ser de un máximo de 3. Según la literatura, se alcanzan valores máximos de DS de 2 para los fosfatos de almidón. El DS_P en grupos fosfato se calcula a partir del contenido de P (P en %; ver arriba), determinado fotométrica o espectroscópicamente como se describió con anterioridad, y el DS_C en grupos carbamato

10 a partir del contenido de amida N (N_c en %), que puede determinarse usando el método de Kjeldahl modificado.

$$DS_P = \frac{162P}{3100 - 114P} \quad DS_C = \frac{162N_c}{1400 - 44N_c}$$

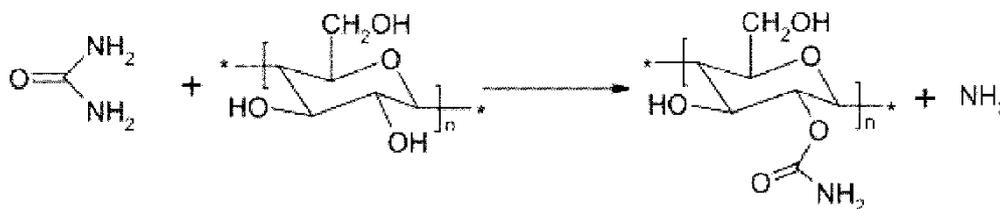
En la medida en que los polisacáridos contengan unidades de anhidroglucosa, la cantidad de los grupos fosfato y carbamato introducidos en ellos depende de la relación molar de la unidad de anhidroglucosa (AGU) a ácido fosfórico (H_3PO_4) a urea (CH_4N_2O) y de las condiciones de reacción en la preparación de los derivados de polisacárido (descritos en Heinze, Klemm, Unger, Pieschel (2003) Starch 55, 55-60 y en el documento DE 198 59 123 C1. Especialmente a altas temperaturas, pueden ocurrir reacciones adicionales, por lo que las moléculas de polisacárido se reticulan por interacción con grupos carbamato o por interacción de los grupos carbamato entre sí.

20 Esta reticulación tiene un efecto positivo sobre la resistencia al fuego, ya que promueve la polimerización de los polisacáridos durante la intumescencia.

En el caso en el que los polisacáridos sean almidón, también se supone que el grado de sustitución está influenciado por la relación de amilosa a amilopectina de los respectivos almidones.

25

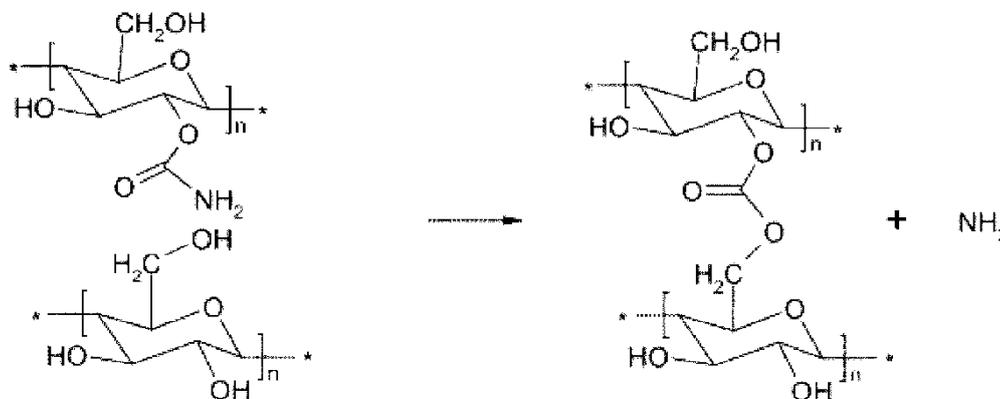
En el caso de los fosfato-carbamatos de almidón, los grupos carbamato se forman de acuerdo con el siguiente esquema:



30

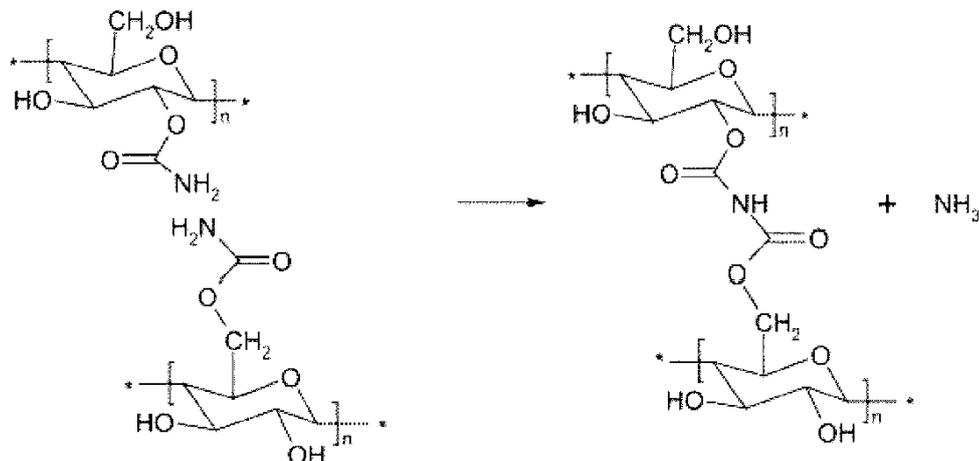
A altas temperaturas, se producen reticulaciones adicionales entre las moléculas de almidón ventajosamente, como resultado de lo cual se logra una mejora en las propiedades retardantes de llama. Con las reticulaciones se influye en particular en forma positiva en la etapa de polimerización durante la intumescencia.

35 Las moléculas de almidón se reticulan, por un lado, mediante la unión de grupos carbamato y molécula de almidón, en particular a través de un enlace éster entre el grupo carbamato en el átomo de C2 y el grupo hidroxilo en el átomo de C6 de las dos unidades de anhidroglucosa:



Las moléculas de almidón también se reticulan uniendo carbamatos de almidón entre sí, en particular uniendo un grupo carbamato en el C2 de una molécula y otro grupo carbamato en el átomo C6 de un carbamato de almidón adyacente con liberación de amoníaco:

5



En una realización preferida del retardante de llama usado según la invención, los compuestos de fosfato adicionales y/o la urea adicional no reaccionan con los grupos hidroxilo en la derivatización de los polisacáridos o se añaden posteriormente al retardante de llama. El retardante de llama contiene compuestos de fosfato y/o urea adicionales. En este caso, se trata de compuestos que no se convirtieron durante la derivatización de los polisacáridos o de compuestos que posteriormente se agregaron al retardante de llama, es decir, después de la derivatización de los polisacáridos. Como se describió anteriormente, estos compuestos que contienen fósforo o nitrógeno contribuyen a mejorar el efecto retardante de llama del retardante de llama. El curso de las reacciones de intumescencia puede verse influenciado positivamente por los compuestos de fosfato y/o urea adicionales, en particular si, debido a un bajo grado de sustitución de los polisacáridos, existe una relación desfavorable de los materiales de partida en los derivados de polisacáridos.

En una realización preferida del retardante de llama usado según la invención, la urea adicional está al menos parcialmente en forma de un complejo de polisacárido-urea, incorporándose firmemente la urea en la estructura helicoidal del almidón a través de la interacción con los grupos hidroxilo de la amilosa. Se da preferencia a la presencia de urea adicional en el retardante de llama, al menos parte de la cual está presente como un complejo de polisacárido-urea. Se prefiere particularmente la presencia de urea adicional en el retardante de llama, que contiene compuestos de almidón como polisacáridos. En estos, la urea se incorpora firmemente en la estructura helicoidal del almidón a través de la interacción con los grupos hidroxilo de la amilosa. La urea contenida en el retardante de llama se descompone bajo la acción del calor en dióxido de carbono y amoníaco, en donde el amoníaco reacciona aún más en las mismas condiciones para formar agua y nitrógeno elemental. Estos productos de reacción actúan como gases propelentes y, de ese modo, promueven ventajosamente el efecto de intumescencia. El nitrógeno también tiene un efecto ignífugo debido a su efecto de gas protector y el agua enfría el fuego.

30

En una realización preferida del retardante de llama usado según la invención, los polisacáridos son polisacáridos de almacenamiento o polisacáridos estructurales. En el contexto de esta invención, los polisacáridos usados son preferentemente polisacáridos de almacenamiento, con preferencia particular, almidón, las dextrinas y el dextrano obtenidos de ellos. También se usan preferentemente polisacáridos estructurales, con preferencia particular, celulosa, hemicelulosas, pectina, quitina/quitosano, agar, carragenina y alginatos. El uso de polisacáridos de almacenamiento, en particular almidón y dextrina, como polisacáridos es particularmente ventajoso, ya que, en comparación con los polisacáridos estructurales, en particular celulosa o quitina, estos pueden fosfatarse de manera relativamente fácil, y se pueden lograr altos grados de sustitución con grupos fosfato ($DS_P \leq 2$).

En el sentido de la invención, soluble en agua significa que los derivados de polisacárido como, por ejemplo, las dextrinas o dextranos, pueden estar contenidos hasta su respectiva concentración de saturación. Las solubilidades de los derivados de polisacáridos son conocidas por el experto en la técnica.

Además, los derivados de polisacáridos también se pueden disolver coloidalmente por encima de su concentración de saturación. Muchos polisacáridos como, por ejemplo, el almidón o la celulosa son insolubles o solo coloidalmente

45

solubles en agua. En el sentido de la invención, por lo tanto, parcialmente soluble en agua significa que los derivados de polisacárido se disuelven exclusivamente en forma coloidal.

El retardante de llama contiene preferentemente uno o combinaciones de los siguientes derivados de polisacáridos:

- 5
- a) ésteres de monofosfato no reticulados
 - b) ésteres de monofosfato reticulados
 - c) di- y trifosfatos
 - d) carbamatos
 - 10 e) fosfato-carbamatos
 - f) uretanos / poliuretanos
 - g) complejos de polisacárido-urea

15 En el sentido de la invención, los polisacáridos consisten en monómeros de polisacárido, en donde un monómero de polisacárido en el polisacárido tiene preferentemente tres grupos hidroxilo esterificables.

20 Los derivados de polisacáridos que, según a) o c), contienen ésteres de mono-, di- o trifosfato son, en el sentido de la invención, derivados de polisacáridos en los que uno, dos o tres grupos hidroxilo de los monómeros de polisacárido están esterificados por grupos fosfato.

En el sentido de la invención, en el caso de los derivados de polisacáridos que contienen ésteres de monofosfato reticulados de acuerdo con b), se trata al menos de dos monómeros de polisacáridos (polisacáridos idénticos o diferentes) que se esterifican entre sí mediante un grupo fosfato.

25 En el sentido de la invención, los derivados de polisacáridos que contienen carbamatos según d) son derivados de polisacáridos en los que al menos un grupo hidroxilo de los monómeros de polisacáridos está esterificado por un grupo carbamato.

30 Los derivados de polisacáridos usados según la invención que contienen fosfato-carbamatos de acuerdo con e) presentan monómeros de polisacárido en los que uno, dos o tres grupos hidroxilo de los monómeros de polisacárido están esterificados por grupos fosfato o grupos carbamato.

35 Los derivados de polisacáridos que, según g), contienen complejos de polisacárido-urea presentan, en el sentido de la invención, urea adicional en los que la urea adicional se incorpora firmemente en la estructura helicoidal del almidón a través de interacciones con los grupos hidroxilo del polisacárido.

En el sentido de la invención, los derivados de polisacáridos que contienen poliuretanos según f) presentan preferentemente al menos dos monómeros de polisacáridos (polisacáridos idénticos o diferentes) que están esterificados entre sí por un grupo carbamato.

40 El objeto de la invención se logra, además, mediante un material compuesto de madera con propiedades retardantes de llama mejoradas. En el material compuesto de madera según la invención hay, en este caso, 1-50% en peso de derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25%, y 0,5-5% en peso de aglutinante y/o aditivos en combinación con fibras y/o virutas que contienen

45 lignocelulosa. El material compuesto de madera también tiene una densidad total de 50 - 1200 kg/m³. También se prefiere un material compuesto de madera que presenta un retardante de llama que contiene compuestos de fosfato adicionales y/o urea adicional.

50 Los materiales de madera en forma de tableros o artículos moldeados hechos de materias primas renovables se denominan materiales compuestos de madera. Las materias primas utilizadas aquí son, por ejemplo, cáñamo, paja de colza o cereales, algas o bambú. Los materiales compuestos de madera se producen preferentemente a partir de materiales fibrosos que contienen lignocelulosa o virutas, que se obtienen por desfibración mecánica o termomecánica, por ejemplo, en el desfibrador o refinador.

55 Los materiales compuestos de madera son, por ejemplo, madera contrachapada, pero también tableros de aglomerado, fibra, MSB y OSB, que están hechos de partículas de madera por compresión con aglutinantes. Según la invención, las maderas incluyen vigas y paneles de madera maciza.

60 En una realización ventajosa del material compuesto de madera de acuerdo con la invención, los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo están presentes en el material compuesto de madera en una proporción del 1-50% en peso, preferentemente del 5-30% en peso y con preferencia particular, del 10-20% en peso.

Al establecer las proporciones del agente ignífugo o los derivados de polisacárido en el material compuesto de madera, se pueden establecer ventajosamente tanto las propiedades de protección contra incendios como las propiedades mecánicas del material compuesto de madera.

5 Los derivados de polisacáridos están presentes solos o junto con aglutinantes y/o aditivos en asociación con fibras y/o virutas que contienen lignocelulosa en el material compuesto de madera. En el segundo caso, la proporción de aglutinantes y/o aditivos es del 0,5-5% en peso, preferentemente del 0,5-3% en peso y con preferencia particular, del 1-2% en peso. El uso según la invención de un retardante de llama que contiene derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo permite ventajosamente prescindir en forma total o parcial de aglutinantes, ya que los
10 derivados de polisacáridos actúan como aglutinantes. El uso de los derivados de polisacáridos como aglutinantes se prefiere para los materiales compuestos de madera producidos por el proceso húmedo o el proceso semiseco y es posible gracias a la solubilidad en agua del retardante de llama, en particular los derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo. Los aditivos y/o aglutinantes también son preferentemente derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo.

15 La densidad del material compuesto de madera es, además, preferentemente de 50-1200 kg/m³, preferentemente de 100-800 kg/m³ y con preferencia particular, de 200-500 kg/m³. En una realización particularmente preferida del material compuesto de madera, solo contiene virutas y/o fibras que contienen lignocelulosa y el agente ignífugo. Entonces, los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo tienen en sí un efecto aglutinante. Por lo
20 tanto, es ventajosamente posible prescindir de la adición de un aglutinante adicional.

La invención se refiere, además, a un método para producir un material compuesto de madera con propiedades retardantes de llama mejoradas a partir de fibras o virutas que contienen lignocelulosa, en donde las fibras o virutas de madera que contienen lignocelulosa

25 a) se humedecen con una solución o suspensión que contienen derivados de polisacáridos con contenido de nitrógeno y fósforo, o
b) se mezclan con derivados de polisacárido con contenido de nitrógeno y fósforo en forma de un polvo seco o granulado o

30 c) se mezclan con aglutinantes que contienen derivados de polisacáridos con contenido de nitrógeno y fósforo

y luego se comprimen y/o prensan.

En una primera realización del procedimiento según la invención, las fibras o virutas de madera que contienen
35 lignocelulosa se humedecen con una solución que contiene polisacáridos con contenido de nitrógeno y fósforo. Esta humectación se lleva a cabo preferentemente como una etapa del proceso en un procedimiento para producir un material compuesto de madera en el procedimiento húmedo. En este caso, primero se tritura y se procesa la materia prima. La madera industrial o las virutas de madera proporcionadas de esta manera se pretratan y desfibran, produciendo así material fibroso. Después del procesamiento opcional del material de fibra, por ejemplo, mediante
40 clasificación, molienda o secado, se mezcla con aglutinantes y/o aditivos. La solución que contiene los derivados de polisacárido se agrega preferentemente en esta etapa del proceso. A continuación, se forma un vellón de fibra a partir de la pulpa obtenida de esta manera, a partir de la cual se produce el material compuesto de madera terminado comprimiendo en caliente y secando el material compuesto de madera.

45 La adición de la solución que contiene los polisacáridos modificados se lleva a cabo, con preferencia particular, sobre fibra absolutamente seca (atro). Además, la solución se alimenta preferentemente a un material fibroso solo o junto con un aglutinante a través de una unidad de encolado. Antes de la alimentación, puede ser necesario hinchar los derivados de polisacáridos en agua para obtener una solución o suspensión de flujo libre. Si las fibras se aglutinan debido a la adición de agua como vehículo para los polisacáridos, se separan preferentemente en una
50 etapa de procedimiento adicional antes de que se forme el material no tejido, usando un mezclador o refinador de cizallamiento.

En una segunda realización del procedimiento según la invención, los derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo se mezclan en forma de polvo seco o granulado con fibras o virutas que contienen lignocelulosa.
55 Esta adición se lleva a cabo preferentemente como una etapa de proceso en un procedimiento para producir un material compuesto de madera en el procedimiento seco. En este caso, primero se tritura y se procesa la materia prima. La madera industrial o las virutas de madera proporcionadas de esta manera se pretratan y desfibran, produciendo así material fibroso. Luego, las fibras todavía húmedas se pegan primero y luego se secan, por lo que el orden de estas etapas también se puede revertir. El polvo/granulado que contiene los derivados de polisacáridos
60 se añade preferentemente en la etapa de encolado. En este caso, los derivados de polisacáridos se pueden agregar además del encolado o, debido al efecto de unión de los derivados, pueden reemplazarlos por completo. Las fibras

y/o virutas así mezcladas con los derivados de polisacáridos se comprimen o presan en el material compuesto de madera terminado en estado seco.

En una tercera realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo están presentes como constituyentes en un aglutinante o constituyen este aglutinante por completo. El material compuesto de madera se produce luego por cualquier procedimiento conocido del estado de la técnica, en donde la adición de los derivados de polisacárido tiene lugar junto con el aglutinante. De esta manera, los procesos de fabricación existentes de materiales compuestos de madera se pueden adaptar ventajosamente de manera simple y económica al uso de los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo como retardantes de llama. Después de que las fibras o virutas que contienen lignocelulosa se han mezclado con el aglutinante, se comprimen o presan en compuestos de madera de la manera habitual.

Además, es objeto de la invención un procedimiento para proporcionar un equipamiento retardante de llama mejorado del material compuesto de madera o de madera, mediante el cual también se produce un material compuesto de madera según la invención. Un equipamiento de una madera convencional o un material compuesto de madera se realiza proveyéndolo después de su producción de un recubrimiento que contiene derivados de polisacárido con contenido de nitrógeno y fósforo. Este recubrimiento se puede aplicar con brocha, pulverización o inmersión. En este caso, toda la superficie del material compuesto de madera o solo partes del mismo puede proveerse de una o más capas del revestimiento.

En una realización preferida de los procedimientos de acuerdo con la invención, los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo son solubles en agua y tienen un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25%, preferentemente del 5-20% y con preferencia particular, del 10-15%. El contenido total de nitrógeno se determina preferentemente usando el método de Kjeldahl o mediante análisis de gases usando un analizador de C/N. El contenido de fósforo total se determina con preferencia fotométricamente usando el método de vanadato-molibdato o espectroscópicamente, por ejemplo usando espectroscopia Raman.

También con preferencia, los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo se mezclan en los procedimientos de acuerdo con la invención en una proporción del 1-50% en peso, preferentemente, del 5-30% en peso y con preferencia particular, del 10-20% en peso con las fibras y/o virutas que contienen lignocelulosa.

En una realización igualmente preferida, se añaden a las fibras y/o virutas que contienen lignocelulosa adicionalmente aglutinantes y/o aditivos con una proporción del 0,5-5% en peso, preferentemente del 0,5-3% en peso y con preferencia particular, del 1-2%.

Cuanto mayor sea la proporción de retardante de llama en el compuesto de madera y mayor el contenido de nitrógeno o fósforo en los derivados de polisacáridos, mejor será el efecto de protección contra incendios del retardante de llama. La adición de aditivos y/o aglutinantes adicionales puede aumentar aún más el efecto de protección contra incendios y contrarrestar los problemas de procesamiento que pueden surgir con altas proporciones de agentes de protección contra incendios. También es objeto de la invención el uso de derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo solubles en agua según la reivindicación 1. El contenido total de nitrógeno se determina preferentemente usando el método de Kjeldahl o mediante análisis de gases usando un analizador C/N. El contenido de fósforo total se determina con preferencia fotométricamente usando el método de vanadato-molibdato o espectroscópicamente, por ejemplo, usando espectroscopia Raman. El retardante de llama adecuado para su uso puede contener compuestos de fosfato adicionales y/o urea adicional.

Se usan polisacáridos, cuyos grupos hidroxilo están esterificados al menos parcialmente por grupos fosfato y grupos carbamato, en donde el grado de sustitución de los grupos fosfato es de 0,02-1,5 y preferentemente de 0,2-0,90, y el grado de sustitución de los grupos carbamato es de 0,01-0,5 y preferiblemente de 0,05-0,1. En este caso, el grado de sustitución con respecto a los grupos fosfato y los grupos carbamato se refiere al número promedio de sustituyentes introducidos por monómero de polisacárido.

También se prefiere el uso de derivados de polisacáridos y compuestos de fosfato adicionales y/o urea para el equipamiento ignífugo de madera o materiales compuestos de madera. Los compuestos de fosfato y/o urea pueden no haber reaccionado completamente en la derivatización de los polisacáridos o pueden haberse agregado a ellos después de la derivatización. También se prefiere el uso de derivados de polisacáridos que contienen urea adicional, que está presente al menos parcialmente como un complejo de polisacárido-urea, para el equipamiento ignífugo de materiales compuestos de madera. Las moléculas de almidón se usan con preferencia particular como polisacáridos, incorporándose firmemente la urea adicional en la estructura helicoidal del almidón a través de interacciones con los grupos hidroxilo de amilosa.

Como polisacáridos se usan preferentemente polisacáridos de almacenamiento, en particular almidón, pero también dextrina y dextrano y con preferencia particular, almidón y polisacáridos estructurales, preferentemente celulosa, hemicelulosas, pectina, quitina/quitosano, agar, carragenano y alginato. Estos se usan preferentemente en forma de ésteres de monofosfato no reticulados, ésteres de monofosfato reticulados, di- y trifosfatos, carbamatos, fosfato-

5 carbamatos, uretanos/poliuretanos y/o complejos de polisacáridos-urea para el uso en el equipamiento ignífugo de madera o materiales compuestos de madera.

Un uso particularmente preferido de derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25% cada uno, o un retardante de llama, radica en mezclar una proporción

10 del 1-50% en peso, preferentemente del 5-30% en peso y con preferencia particular, del 10-20% en peso, con o sin adición de aglutinantes o aditivos, con fibras o virutas que contienen lignocelulosa y luego procesar esta mezcla en materiales compuestos de madera. Los materiales compuestos de madera se pueden producir utilizando en este caso los procedimientos secos, semisecos y húmedos.

15 También se prefiere usar derivados de polisacárido que contengan nitrógeno y fósforo para mejorar las propiedades ignífugas de la madera, materiales a base de madera o materiales compuestos de madera, en donde los derivados de polisacárido se aplican como un recubrimiento sobre una madera, material de madera o material compuesto de madera.

20 También se describe un procedimiento para mejorar las propiedades ignífugas del material que contiene lignocelulosa, en particular madera o materiales compuestos de madera, en donde el material que contiene lignocelulosa, en particular madera o materiales compuestos de madera, se trata con un retardante de llama que contiene derivados de polisacárido solubles en agua, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25%. En este caso, los grupos hidroxilo de los polisacáridos están parcialmente esterificados por grupos fosfato y grupos

25 carbamato, en donde el grado de sustitución de los grupos fosfato es preferentemente de 0,02 - 1,5 y el grado de sustitución de los grupos carbamato es de 0,01 - 0,5. En una realización preferida, los derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo se mezclan en una proporción del 1-50% en peso con o sin la adición de aglutinantes y/o aditivos con fibras o virutas que contienen lignocelulosa, y esta mezcla se procesa adicionalmente en materiales, en particular materiales compuestos de madera. El retardante de llama también se aplica

30 preferentemente como un recubrimiento a material que contiene lignocelulosa, en particular a madera o un material compuesto de madera.

Por medio de los siguientes ejemplos de realización y figuras, se ilustra la invención sin restringirla.

35 Fig. 1: muestra regiones de huellas dactilares de los espectros Raman de amiloalmidón nativo (a) y de tres amiloalmidones tratados con el procedimiento, ordenados por grado creciente de sustitución (DS_P) en grupos fosfato (b-d). El DSP del amiloalmidón aumenta desde el espectro (b) DS_P = 0,27 a través del espectro (c) DS_P = 0,63 a (d) DS_P = 0,90 (aumento en la intensidad de las vibraciones de valencia C-O-P a 975 y 820 cm⁻¹;

40 Fig. 2: muestra espectros Raman de un derivado de amiloalmidón como sal de amonio (fosfato-carbamato de almidón de amonio; espectro a) y la forma de sodio correspondiente (espectro b) después del intercambio de amonio con sodio mediante la suspensión del derivado de amiloalmidón en solución de bicarbonato de sodio; δ (NH₄⁺) a 1700 cm⁻¹).

45 Fig. 3: muestra una representación esquemática-estructural de la sorción de amonio en un derivado de polisacárido con un grupo fosfato esterificado.

Ejemplo de realización 1 - Producción de fosfato-carbamatos de almidón

50 Se examinaron y derivatizaron tres tipos diferentes de almidón. En este caso, se trata de un almidón de patata (Emsland-Starch GmbH Emlichheim, Superior) (KSE), un almidón de maíz ceroso (Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld) (WMS) y un amiloalmidón (National Starch, Neustadt) (AMS). La siguiente tabla muestra las masas molares promedio en peso (Mw) y el contenido de amilosa de los tres almidones.

Tipo de almidón	Mw	Proporción de amilosa
	10 6 [g/mol]	[%]
WMS	46,11	<5
AMS	2,33	65

Tipo de almidón	Mw	Proporción de amilosa
	10 6 [g/mol]	[%]
KSE	28,28	22

Con > 95%, WMS tiene el mayor contenido de amilopectina y, por lo tanto, también la mayor masa molar promedio en peso (Mw). Con el 78% de amilopectina y un peso molecular promedio de 28,28 g/mol, KSE toma la posición intermedia de los tres almidones. El AMS tiene el Mw más bajo debido al alto contenido de amilosa del 65%.

Los fosfatos-carbamatos de almidón producidos en este trabajo se basaron en Heinze et al. [Heinze U., Klemm D., Unger E., Pieschel F.; New Starch Carbamides of High Swelling Ability: Synthesis and Characterization, Starch, 2003, 55, 55-60]. Los almidones se convirtieron con ácido fosfórico y urea en un gabinete de secado (véase la tabla a continuación).

N.º	Relación molar [AGU/ H ₃ PO ₄ / urea]	Masa molar [g/mol]	H ₃ PO ₄ (85 %) [ml]	Temperatura TS [°C] y duración de la reacción [h]
(1)	1 / 2 / 6	2,7/3,75/6	2,2	135; 2
(2)	1 / 0,3 / 4	2,7/0,56/4	0,3	135; 2
(3)	1 / 1 / 4	2,7/1,87/4	1,1	135; 2

El almidón y la urea se mezclaron entre sí y se homogeneizaron, luego se mezclaron con ácido fosfórico y se agitaron vigorosamente. La mezcla se hizo reaccionar luego durante 2 horas a 135 °C en un gabinete de secado de aire forzado. Después de enfriar, las muestras se lavaron dos veces con metanol acuoso al 60% y una vez con metanol puro. Las muestras se reprecipitaron con acetona después del tratamiento con metanol acuoso. Después de la limpieza, las muestras se secaron y se trituraron. Los fosfatos-carbamatos de almidón se prepararon a partir de amiloalmidón, almidón de patata y almidón de maíz ceroso. Cuando se usan los fosfato-carbamatos de almidón como FSM, se puede omitir la etapa de la limpieza, ya que los compuestos de fósforo no derivados o adicionales y/o la urea adicional sustentan ventajosamente el efecto ignífugo.

Ejemplo de realización 2 - Producción de fosfato-carbamatos de almidón

Los fosfato-carbamatos de almidón se prefieren según Heinze et al. a temperaturas de entre 20 y 200 °C, especialmente de entre 75 y 150 °C a una presión superior a 13,3 kPa (100 torr), preferentemente 80 a 200 kPa (600 a 1500 torr), en donde los materiales de partida están en una relación molar de almidón:ácido fosfórico:urea de 1:0,1 a 2,0:4,0 a 6,0, en donde los fosfato-carbamatos de almidón formados después de la reacción tienen un grado medio de sustitución DS_P de 0,02 a 1,5, con preferencia particular, de 0,1 a 1,0 y DSc de 0,01 a 1, con preferencia particular, de 0,01 a 0,1. En este caso, el contenido total de nitrógeno se determina utilizando el método de Kjeldahl.

Ejemplo de realización 3 - Determinación del nitrógeno de amonio de los fosfato-carbamatos de almidón

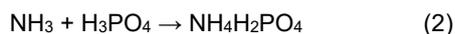
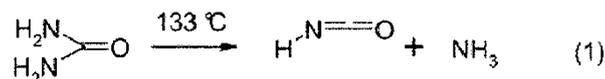
Para determinar el porcentaje de nitrógeno de amonio, que se coordina con los grupos fosfato del almidón convertido (véase la Figura 3), se convirtieron tres tipos diferentes de almidón (WMS; KSE; AML) en base a Heinze et al. en las relaciones molares de almidón a ácido fosfórico a urea a presión normal (ver tabla a continuación).

Denominación	Relación molar AGU/H ₃ PO ₄ /urea	de	WMS-NH ₄ ⁺ [%]	KSE-NH ₄ ⁺ [%]	AML-NH ₄ ⁺ [%]
b	1/0,3/4		2,46	2,14	3,12
c	1/1/4		5,85	5,60	5,60
d	1/1,7/6		6,71	7,22	7,02

Como se puede ver en la tabla, el nitrógeno de amonio aumenta significativamente desde la relación molar 1/0,3/4 a la relación 1/2/6 para los tres tipos de almidón. Se alcanzan valores del 2,14 al 3,12% en una proporción de 1/0,3/4,

que aumenta en una proporción de 1/2/6 a valores del 6,71 al 7,22%. Es sorprendente que el valor de nitrógeno de amonio también aumente bruscamente de 1/0,3/4 a 1/1/4, aunque la urea utilizada como proveedor de nitrógeno sigue siendo la misma. Dado que la proporción de almidón sigue siendo la misma, la formación de nitrógeno de amonio podría estar relacionada con el mayor uso de ácido fosfórico, que cataliza la conversión de la urea en amoníaco y nitrógeno de amonio. Sin excluir esta suposición, todavía existe una conexión entre los valores de nitrógeno de amonio y la cantidad de grupos fosfato. En este caso, se trata de una correlación entre los valores de porcentaje de P, es decir, el DS_P, y los valores de nitrógeno de amonio. No solo ambos valores aumentan en la misma medida, sino que también tienen cantidades similares. Esta correlación se debe a la interacción del amonio con los grupos fosfato, por ejemplo, de acuerdo con las siguientes ecuaciones de reacción.

10



15 Los espectros Raman de las muestras individuales se registraron con un espectrómetro FT Raman - MultiRAM III (Bruker Optics GmbH) para determinar el contenido de amonio en las muestras convertidas en almidones de amilosa (b-d). La evaluación se basó en el software de evaluación OPUS Spectroscopy Software Versión 6 (Bruker Optics). No se realizó ninguna preparación de muestra especial para llevar a cabo la espectroscopia Raman. Un almidón de amilo nativo sirvió como referencia.

20

Los espectros Raman de almidón nativo (amiloalmidón) pueden caracterizarse por bandas específicas dentro de la región de huellas digitales (1600-250 cm⁻¹). De la Fig. 1 se puede ver que la banda NH₄⁺ con un número de onda de 1715-1700 cm⁻¹ aumenta con el grado creciente de sustitución DS_P de acuerdo con el contenido del grupo de fósforo en su intensidad de señal.

25

Por lo tanto, se puede ver que el contenido total de nitrógeno, referido a los derivados de polisacárido, comprende tanto el contenido de amida causado por los grupos carbamato como el contenido de nitrógeno causado por el amonio coordinado (Figura 3). Como puede verse, los fosfatos de amonio también formados durante la síntesis entran en el sentido de la presente invención bajo los compuestos de fosfato adicionales, en particular bajo los compuestos de fosfato no convertidos durante la derivatización.

30

Ejemplo de realización 4 - Determinación del nitrógeno de amida de los fosfato-carbamatos de almidón

Para determinar el contenido de nitrógeno de la amida, se usaron tres tipos diferentes de almidón (WMS; KSE; AML) de forma análoga al Ejemplo 2, en base a Heinze et al. con las relaciones molares de almidón a ácido fosfórico a urea a presión normal, como se enumeró en la tabla anterior.

35

Denominación	Relación molar AGU/H ₃ PO ₄ /Urea	WMS-N-x [%]	DS _c	KSE-N-x [%]	DS _c	AML-N-x [%]	DS _c
b	1/0,3/4	0,38	0,045	0,73	0,086	0,38	0,045
c	1/1/4	0,28	0,033	0,28	0,033	0,37	0,043
d	1/1,7/6	0,25	0,029	0,00	0,000	0,15	0,017

Se puede ver que el nitrógeno de la amida de las muestras disminuye al aumentar la relación molar de los eductos.

40

Esto significa que se comporta de manera opuesta al nitrógeno de amonio, que, como ya se mencionó, aumenta con el incremento de la relación molar. Además, las cantidades son relativamente pequeñas en comparación con las proporciones de nitrógeno de amonio. También hay una correlación negativa entre el nitrógeno de la amida y el DSc con el contenido de fosfato y el DS_P. El aumento en DS_P y la disminución simultánea en DSc se deben a la cinética de reacción de conversión. Los grupos fosfato se forman antes que los grupos carbamato, ya que hay una reacción directa del ácido fosfórico con el almidón, lo que conduce a la formación de los grupos fosfato.

45

Ejemplo de realización 5 - intercambio iónico

Los productos para análisis se limpiaron lavándolos varias veces en agua y reprecipitándolos con acetona. El contenido de nitrógeno de un fosfato de almidón purificado correspondientemente 1x, 2x o 3x fue del 23,6; 9,1 y 8,2%.

50

Se puede ver en la Figura 3 que después del intercambio de amonio por sodio mediante suspensión, la banda característica de la oscilación de deformación NH_4^+ desaparece en un número de onda de 1700 cm^{-1} .

Ejemplo de realización 6 - producción del material compuesto de madera

5 El material de partida para el material compuesto de madera producido era material de fibra de pino TMP, producido con un espacio de molienda de 0,35 mm. La pulpa de pino se secó hasta un contenido de humedad definido del 8%. Los fosfato-carbamatos de almidón se hincharon o se disolvieron en agua y se agitaron para dar una suspensión de flujo libre. En cada caso, un fosfato-carbamato de almidón como se describió anteriormente se alimentó al material
10 fibroso en un mezclador de anillo Draix a través de una unidad de encolado usando aire comprimido. Si las fibras se volvieron grumosas durante la humectación, se separaron nuevamente en una etapa adicional, ya sea en un mezclador de vuelo compartido Lödige o en un refinador de la empresa Andritz. Posteriormente, el prensado en caliente se llevó a cabo utilizando una prensa de laboratorio Siempelkamp para formar baldosas con las dimensiones de $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ y una densidad aparente nominal de 200 kg/m^3 . Todas las muestras
15 tenían una proporción del 20% en peso de los fosfato-carbamatos de almidón en base al peso total del material compuesto.

Ejemplo de realización 7 - prueba de fuego del material compuesto de madera

20 La prueba de fuego se realizó en base a la norma DIN 4102 para determinar la clase de material de construcción B2 (normalmente inflamable). A diferencia de esto, no se utilizó ninguna caja de combustible según la norma DIN 50050-1, sino una campana de humos convencional. En lugar de un quemador según la norma DIN 50051, se usó un quemador de gas para acampar, que se disparó con propano/butano. La prueba completa se llevó a cabo estrictamente de acuerdo con la norma DIN 4102-1 Sección 6.2 "Material de construcción Clase B2".

25 Se produjeron 5 muestras de ensayo por variante de almidón para exposición de los bordes a las llamas con las dimensiones de $190 \text{ mm} \times 90 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ a partir de las placas producidas previamente. Las muestras se almacenaron durante 14 días en el clima normal según la norma DIN 50014-23/50-2 antes de la prueba. Las muestras de prueba se marcaron con una marca de medición a una distancia de 150 mm del borde inferior en todo
30 el ancho de la muestra. Luego se fijaron verticalmente en un dispositivo de retención y se expusieron durante 15 segundos a un quemador inclinado en un ángulo de 45° .

El tiempo se midió desde el comienzo de la llama hasta el momento en que la punta de la llama de la muestra quemada alcanzó la marca de medición, siempre que la llama no se apagara de antemano. La prueba se pasa si
35 ninguna de las cinco muestras de prueba de una variante alcanza la punta de la llama antes de que hayan transcurrido los 20 segundos.

Se usó un parámetro adicional, la altura de combustión, para diferenciar mejor los resultados. La altura de combustión es el promedio de las alturas en cm (máx. 15 cm) que los conos de fuego (material carbonizado) han
40 alcanzado a través de la llama, incluido el quemado posterior, hasta que el espécimen en las muestras se haya extinguido en forma independiente en la parte delantera y trasera de las cinco muestras.

El mismo procedimiento de prueba se sometió a dos placas cero, sin aplicación de protección contra llamas, solo hechas de material de fibra y, por un lado, 10% en peso de resina MUF y, por otro lado, 4% en peso de cola-PMDI.

45 Cuando se alcanzó y superó la marca de 15 cm, las placas cero (resina MUF y PMDI) se asignaron a la clase de material de construcción B3. Por el contrario, todas las placas tratadas con fosfato-carbamatos de almidón se asignaron a la clase de material de construcción B2. Además, todas las muestras de prueba de las placas cero continuaron ardiendo en forma independiente después de exponerse a las llamas, algunas de las cuales causaron
50 una combustión completa. La altura de combustión era de más de 15 cm. En contraste, se alcanzaron alturas de combustión de menos de 10 cm para todas las muestras de prueba provistas de los fosfato-carbamatos de almidón. En particular, los valores de la altura de combustión para la placa con fosfato-carbamato de amiloalmidón fueron de 8,60 cm, para la placa con fosfato-carbamato de almidón de patata, de 8,30 cm y para la placa con fosfato-carbamato de almidón de maíz ceroso, de 8,50 cm. Por lo tanto, se pudo encontrar una resistencia al fuego
55 significativamente mejorada para todos los materiales a base de madera de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo solubles en agua, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5 - 25%, como retardante de llama en madera y materiales compuestos de
5 madera, cuyos grupos hidroxilo están parcialmente esterificados por grupos fosfato y grupos carbamato, en donde el grado de sustitución con respecto a los grupos fosfato es de 0,02-1,5, y el grado de sustitución con respecto a los grupos carbamato es de 0,01-0,5.
2. Material compuesto de madera con propiedades ignífugas mejoradas que presenta
10 a) 1-50% en peso de derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo, cada uno con un contenido de nitrógeno y fósforo del 2,5-25%,
b) 0,5-5% en peso de aglutinante y/o aditivos,
c) (a) y (b) en combinación con fibras y/o virutas que contienen lignocelulosa
15 d) así como una densidad de 50 - 1200 kg/m³.
3. Material compuesto de madera de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los aglutinantes y/o aditivos también son derivados de polisacáridos que contienen nitrógeno y fósforo.
- 20 4. Procedimiento para producir un material compuesto de madera con propiedades retardantes de llama mejoradas de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, en donde las fibras o virutas de madera que contienen lignocelulosa
25 a) se humedecen con una solución o suspensión que contiene derivados de polisacáridos con contenido de nitrógeno y fósforo, o
b) se mezclan con derivados de polisacárido con contenido de nitrógeno y fósforo en forma de polvo seco o granulado o
c) se mezclan con aglutinantes que contienen derivados de polisacáridos con contenido de nitrógeno y fósforo y luego se comprimen y/o se prensan.
30
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, **caracterizado porque** los derivados de polisacárido que contienen nitrógeno y fósforo se mezclan con fibras o virutas que contienen lignocelulosa en una proporción del 1-50% en peso con o sin la adición de aglutinantes y/o aditivos, y esta mezcla se procesa en materiales compuestos de madera.
35
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 5, **caracterizado porque** el retardante de llama se aplica como un recubrimiento sobre madera, un material de madera o un material compuesto de madera.

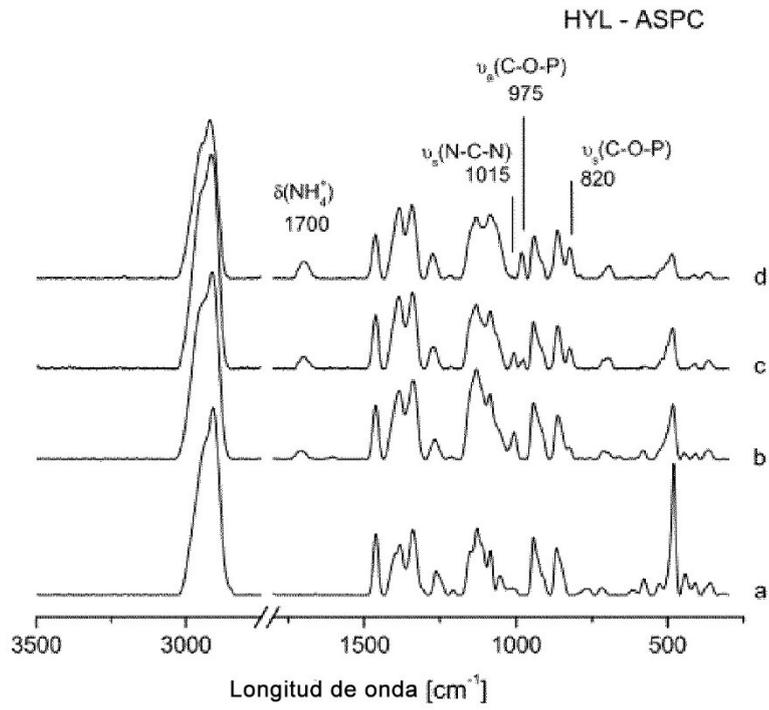


Fig. 1

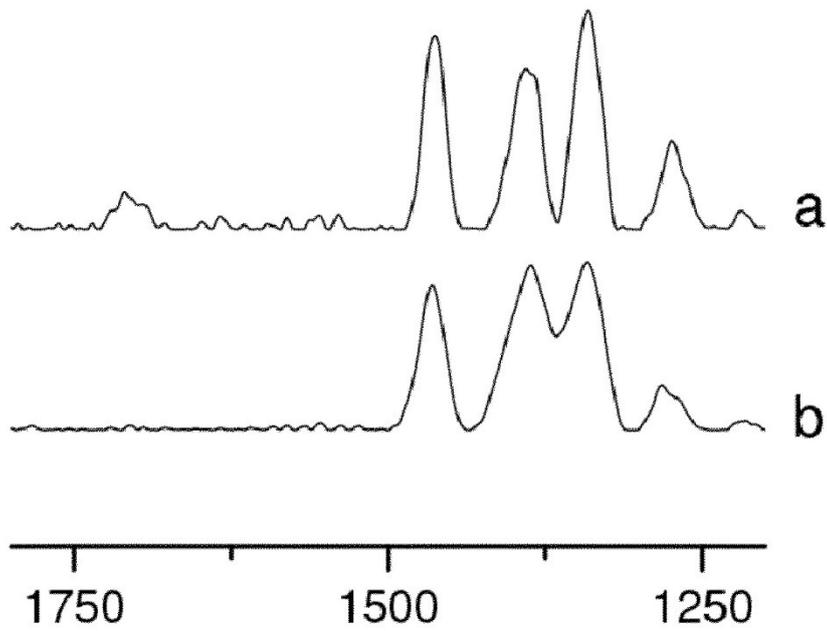


Fig. 2

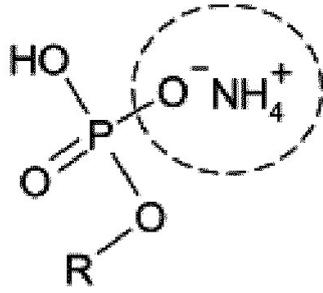


Fig. 3