

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
08 de julio de 2021 (08.07.2021)

(10) Número de publicación internacional
WO 2021/136859 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

A62D 1/00 (2006.01) C09K 21/06 (2006.01)

A62D 1/06 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2020/070826

(22) Fecha de presentación internacional:

29 de diciembre de 2020 (29.12.2020)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201931175 31 de diciembre de 2019 (31.12.2019) ES

(71) Solicitantes: **PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L.** [ES/ES]; Ribera, 18 -Pta. 14, 46002 VALENCIA (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; (VATC-UAGC), Serrano, 117, 28006 MADRID (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Innovación y Transferencia - i2T, Camí de Vera, s/n, Edificio 8G Acceso A Pl. 3, 46022 VALENCIA (ES).

(72) Inventor; y

(71) Solicitante: **ALANDÍ ESCRIG, Francisco Antonio** [ES/ES]; Tres Barrancs, 100, 46500 SAGUNTO (Valencia) (ES).

(72) Inventores: **GRIRRANE TAYARI, Abdessamad**; PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L., Ribera, 18 pta. 14, 46002 VALENCIA (ES). **GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo**; PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L., Ribera, 18 pta. 14, 46002 VALENCIA (ES). **LLOBELL LLEÓ, Juan**; PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L., Ribera, 18 pta. 14, 46002 VALENCIA (ES). **GARCÍA MONDRÍA, Regina**; PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L., Ribera, 18 pta. 14, 46002 VALENCIA (ES).

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Ramón y Cajal, 78, 28043 MADRID (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: MIXTURE OF NON-POLYMER ORGANIC COMPONENTS WITH FIRE RETARDANCY, PREPARATION METHOD AND USE

(54) Título: MEZCLA DE COMPONENTES ORGÁNICOS NO POLIMÉRICOS CON CAPACIDAD RETARDANTE DE LLAMA, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO

(57) Abstract: The present invention relates to a pyrophosphate-free mixture with fire retardancy, characterised in that it comprises a mixture of non-polymer organic components, wherein at least a first compound of the mixture acts as a hydrogen-bridge donor and at least a second compound of the mixture acts as a hydrogen-bridge acceptor. The invention also relates to a method for preparing the fire-retardant mixture and to the use thereof as a fire retardant in extinguishing forest fires.

(57) Resumen: El objeto de la presente invención es una mezcla con capacidad retardante de llama, libre de pirofosfatos que se caracteriza por que comprende una mezcla de componentes orgánicos no poliméricos, donde al menos un primer compuesto de la mezcla actúa como dador de puentes de hidrógeno; y al menos un segundo 10 compuesto de la mezcla actúa como aceptor de puentes de hidrógeno. También es objeto de la presente invención el método de preparación de dicha mezcla retardante de llama y su uso como agente retardante de llama en la extinción de incendios forestales.



WO 2021/136859 A1

DESCRIPCIÓN

MEZCLA DE COMPONENTES ORGÁNICOS NO POLIMÉRICOS CON CAPACIDAD RETARDANTE DE LLAMA, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro de los compuestos y mezclas retardantes de llama (o retardantes de la combustión) que pueden emplearse en espacios abiertos para el control y la extinción de grandes incendios, principalmente de masas forestales. La invención también se refiere a su método de preparación, así como al uso de dichas mezclas en la extinción de incendios.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los retardantes de llama empleados actualmente en la extinción de incendios son compuestos inorgánicos, principalmente del fósforo y del nitrógeno. En particular, existe en el mercado una formulación retardante de la combustión (FIRE-TROL) que es la más ampliamente utilizada en la extinción de incendios forestales a nivel mundial. Aunque esta formulación ha mostrado su eficiencia, el componente fundamental de la formulación son pirofosfatos que, debido a su carácter no biodegradable, acaban concentrándose en acuíferos y producen efectos de eutrofización como consecuencia de su actividad favorecedora del crecimiento de algas y plantas, particularmente a las elevadas concentraciones que se pueden llegar a alcanzar en las aguas como consecuencia de las tareas de extinción de los incendios. A diferencia de esta formulación, la presente invención describe mezclas de compuestos inocuos o de muy baja toxicidad que, siendo biodegradables, actúan como retardantes de llama.

15

20

25

30

Existen también numerosos compuestos orgánicos para los cuales se ha determinado su capacidad retardante de la combustión o de extinguir la combustión. Se entiende como efecto retardante de llama la capacidad que tienen algunos compuestos o mezclas de inhibir la combustión de un material combustible al recubrir su superficie, bien apagando la llama o bien haciendo que la progresión del frente de fuego sea más lenta que en su ausencia.

35

Entre los compuestos orgánicos no poliméricos empleados en la extinción de incendios, un tipo de uso general son los que poseen en su composición halógenos.

Así por ejemplo, la solicitud CA2052887 se refiere a una composición con capacidad retardante de la combustión que comprende al menos un compuesto seleccionado entre isómeros de dicloropentafluoropropano.

5

Asimismo, la solicitud WO2015104004 se refiere a una composición con capacidad de extinguir la combustión que comprende un derivado del ácido carboxílico y un agente pirotécnico.

10

La gran mayoría de compuestos orgánicos no halogenados son inflamables y no tienen actividad como retardante de llama. Algunos tipos de compuestos orgánicos empleados en la extinción de incendios son compuestos halogenados que pueden generar gases altamente tóxicos en su transformación, además de presentar efectos muy adversos para el medio ambiente. Así, por ejemplo, los compuestos clorados

15

generan fosgeno que es un compuesto altamente tóxico en un cierto porcentaje.

En la comercialización de los retardantes de llama, la variedad bromada es la más utilizada. Estos componentes orgánicos bromados son muy efectivos en plásticos, textiles, electrónica, ropa y muebles, pero tienen el inconveniente de ser compuestos

20

altamente neurotóxicos, motivo por el cual no se emplean como retardantes de fuego en los incendios forestales.

La presente invención surge del resultado inesperado y no predecible de la capacidad como retardante de llama de mezclas de dos o más compuestos orgánicos

25

inflamables. Esta actividad inesperada deriva del autoensamblaje y de la formación de enlaces por puentes de hidrógeno suficientemente fuertes entre los componentes de la mezcla. Esta fuerte interacción hace endergónico el proceso de combustión permitiendo que se apague la llama, siendo la base del objeto de la presente invención.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Es un primer objeto de la invención una mezcla o composite libre de pirofosfatos y con capacidad retardante de llama, no basada en el empleo de materiales poliméricos, y que es adecuada para ser empleada en la extinción de incendios (preferentemente,

35

incendios forestales), caracterizada por que comprende una mezcla de componentes orgánicos no poliméricos, de baja toxicidad y biodegradabilidad, donde:

- a. al menos uno de los componentes de la mezcla actúa como dador de puentes de hidrógeno, siendo preferentemente seleccionado de un grupo que consiste en dicianidamida, urea, ácido malónico, glicerol, guanidina, 1,1-dimetilurea, ácido oxálico, etilenglicol y derivados, trifluoroacetamida, 1-metilurea, imidazol, 1,3-dimetilurea, ácido láctico, resorcinol, 2-imidazolina, arginina, ácido benzoico, alcohol bencílico, propilenurea, tiourea, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido succínico, acetamida, benzamida, ácido levulinílico, ácido gálico, formiato amónico, ácido tartárico, ácido malónico y derivados, ácido adípico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, trimiristina, ácido cítrico y ácido isocítrico, así como cualquiera de sus combinaciones;
- b. y al menos uno de los componentes de la mezcla actúa como aceptor de puentes de hidrógeno, siendo preferentemente seleccionado de un grupo que consiste en lidocaína o un derivado de tipo éster, prolina, histidina, ácido nicotínico, cloruro de (fenilmetil)trifenilfosfonio, alanina, bromuro de metiltrifenilfosfonio, glicina, etanolamina, betaína, formiato de amonio y oxalato de amonio, así como cualquiera de sus combinaciones.

De manera preferente, la proporción molar del compuesto aceptor y dador de puentes de hidrógeno puede variar de 1:5 a 5:1.

20

De forma sorpresiva y que no se puede deducir por un experto en la materia, se ha comprobado que la mezcla de dos o más compuestos orgánicos no poliméricos que individualmente pueden ser inflamables (tales como los descritos anteriormente), da lugar a una mezcla con propiedades retardantes de la combustión por formación de puentes de hidrógeno fuertes que aumentan su estabilidad termodinámica, hasta el punto de que su flamabilidad desaparece, actuando por este motivo como retardantes de la combustión.

25

Esta unión o autoensamblaje de los componentes de la mezcla se produce de manera espontánea, dando lugar a un agregado supramolecular que puede caracterizarse como una entidad diferente a la de sus componentes individuales, en base a sus propiedades. El origen del autoensamblaje es el establecimiento de una interacción intermolecular fuerte que mantiene la unión de los componentes de la mezcla. En la presente invención, la interacción que se establece como origen del autoensamblaje y que es, por tanto, responsable del efecto retardante de llama, es la interacción por puente de hidrógeno.

30

35

Estas interacciones entre dador de puentes de hidrógeno y aceptor de puentes de hidrógeno disminuyen la diferencia de entropía de la transición de fase y aumentan la estabilidad del agregado respecto a la de sus componentes individuales. La fuerza de los enlaces de hidrógeno está relacionada con la temperatura de transición de fase, la estabilidad termodinámica y otras propiedades de la mezcla. La presente invención revela que estas fuerzas pueden llegar a ser suficientemente intensas como para desfavorecer la entalpía de combustión del agregado respecto a la de sus componentes individuales.

10

Junto con la actividad retardante de llama de la mezcla, otros criterios que cumplen los componentes de la mezcla son:

15

- el presentar mínimos efectos negativos para la vegetación y ecosistemas a las concentraciones que pueden llegar a alcanzarse en caso de ser usadas en la extinción de incendios forestales;

20

- biodegradabilidad, de modo que no persistan indefinidamente en el medio;
- solubilidad en agua y/o corta persistencia en medio acuoso. Éste es un aspecto clave, ya que se trata de un disolvente universal en la extinción de incendios. Puesto que el autoensamblaje origen del efecto retardante de llama es la interacción por puente de hidrógeno, los componentes de la mezcla son solubles en agua. Además, en este medio no se observa el autoensamblaje, puesto que la interacción de cada componente con el agua prevalece. No obstante, cuando el agua se evapora, debido a su bajo punto de ebullición, los componentes de la mezcla se reconocen y, en ese momento, originan el efecto retardante deseado. Es por ello por lo que en medio acuoso no puede considerarse que la mezcla de autoensamblaje está presente, formándose a medida que el agua se evapora.

25

Otras propiedades deseables son una amplia disponibilidad y bajo coste, estabilidad y fácil manipulación.

30

35

Dentro de las interacciones fuertes que son capaces de alterar la entalpía de combustión, existe una gran diversidad de combinaciones posibles de los componentes de partida. Esta gran diversidad de opciones es una gran ventaja, ya que permite controlar las propiedades físicas y de fase de las mezclas de autoensamblaje. Entre estas propiedades se encuentra la capacidad para disolver solutos de muy distinta naturaleza.

De este modo, en realizaciones particulares de la invención, la mezcla puede comprender al menos un aditivo adicional que puede seleccionarse preferentemente de un grupo que consiste en:

- 5 a. agua, preferentemente en un porcentaje comprendido entre un 50% y un 95%;
- b. al menos un compuesto inorgánico u orgánico con propiedades químicas de ácido o de base, preferentemente en un porcentaje igual o inferior a un 30% en peso respecto al total de la mezcla. En realizaciones preferidas de la invención, el aditivo ácido será seleccionado de un grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido carbónico y ácido carboxílico, así como cualquiera de sus combinaciones. Como aditivo básico, se empleará preferentemente un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino, alcalino-térreo, preferentemente seleccionado de un grupo que consiste en sodio, potasio, magnesio y calcio, así como carbonato de amonio. Estos aditivos
10 pueden ser puros o estar disueltos en medio acuoso y permiten regular el valor de pH de la mezcla de autoensamblaje y de las disoluciones acuosas correspondientes en torno a valores casi neutros y, preferentemente, en el intervalo entre 5 y 9. El valor de pH final podrá depender, además, de la naturaleza del suelo donde vaya a emplearse el agente retardante;
- 15 c. al menos un compuesto sólido sobre el que se impregna la mezcla. De manera preferente, dicho compuesto sólido puede seleccionarse de un grupo que consiste en arcillas (preferentemente seleccionadas entre montmorillonita, sepiolita y caolín) y desechos agrícolas (preferentemente pajas de cultivos agrícolas tales como de arroz, trigo, cebada y chufa, entre otros), así como cualquiera de sus combinaciones (por ejemplo, como adobe). En realizaciones preferidas de la invención, el porcentaje de la mezcla retardante que se encuentre impregnando el compuesto sólido podrá variar ente un 5% y un 40% en peso, y más preferentemente entre un 5% y un 10% en peso;
- 20 d. al menos una sustancia colorante o un pigmento, adecuado para visualizar la zona donde se vaya a aplicar la mezcla retardante de llama. Los pigmentos pueden ser naturales, preferentemente óxidos de metales y más preferentemente óxidos de hierro (rojos) o colorantes orgánicos naturales biodegradables tales como los que se obtienen de insectos, moluscos, plantas y frutos. El porcentaje de estos colorantes será preferentemente inferior al 5% en peso y preferentemente menor que el 1 %.
- 25
- 30
- 35

De este modo, tal y como se ha indicado, en realizaciones particulares de la invención las mezclas podrán emplearse puras. En otras realizaciones de la invención, las mezclas podrán emplearse en disolución acuosa de concentración deseada (preferentemente entre el 5% y el 10 % en peso). Finalmente, las mezclas podrán
5 también emplearse soportadas en sólidos ignífugos o no. El agua empleada para disolver las mezclas con efecto retardante puede ser agua dulce o marina.

Una de las características generales de las mezclas aquí descritas, por su efecto retardante de llama, es la de que pudiendo los compuestos individuales ser sólidos a
10 temperatura ambiente, su mezcla produce una disminución notable del punto de fusión a veces superior a los 100 °C de disminución, pudiendo en muchos casos llegar a ser líquida a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Este efecto es debido a la interacción fuerte que se establece entre los componentes de la mezcla, que determina que la red cristalina de los componentes individuales no sea la más estable
15 cuando se produce la mezcla.

Adicionalmente, es objeto de la invención el método de preparación de las mezclas de los compuestos donadores y aceptores de hidrógeno. De manera particular, este método puede comprender preparar la mezcla simplemente mezclando íntimamente
20 sus componentes, bien por molienda conjunta de los componentes (cuando al menos uno es sólido) o bien por evaporación de disoluciones de los compuestos. En algunos casos se observa un cambio de estado físico, resultando ser la mezcla un líquido viscoso. Este cambio de estado físico refleja la interacción fuerte entre ambos compuestos, que espontáneamente sufren autoensamblaje. Cualquier otra forma de
25 preparar las mezclas, tales como fusión de los componentes y el vertido de un componente sobre el otro con agitación o la disolución acuosa de los componentes conjuntamente o por separado y su mezcla posterior es también adecuada para llevar a cabo la preparación de la mezcla de autoensamblaje con propiedades retardantes de llama.

30 En aquellas realizaciones en las que la mezcla se emplee impregnando sólidos que actúan como soporte de la mezcla, dicha impregnación podrá llevarse a cabo adecuadamente disolviendo en medio acuoso la mezcla o sus componentes y añadiendo a continuación la cantidad deseada del sólido. Se procede entonces a la
35 agitación de la suspensión y a la evaporación lenta del agua por calentamiento, mediante paso de aire forzado, mediante vacío o una combinación de estos

procedimientos. Alternativamente a la evaporación, es posible recuperar el sólido, una vez impregnado, por filtración o centrifugación. Otras formas adecuadas de impregnación pueden consistir en el pintado o el rociado con aerosoles, entre otras.

- 5 En el caso de impregnar un material sólido con las mezclas de autoensamblaje con propiedades retardantes de llama, este material sólido puede presentar alguna otra funcionalidad adicional. Así, cuando la mezcla de autoensamblaje retardante de llama impregna la paja de arroz, ésta puede contener semillas de arbustos característicos de la zona forestal afectada por el fuego. De esta manera, además del efecto retardante del fuego, el combinado puede ayudar a la repoblación del área forestal afectada. Otras funciones del resultado de la impregnación pueden ser el evitar el arrastre del suelo dañado por lluvias intensas o el contener nutrientes o compuestos fitosanitarios deseables.
- 10
- 15 Finalmente, es también objeto de la invención el uso de las mezclas de autoensamblaje reivindicadas como agentes retardantes de llama en la extinción de incendios forestales, particularmente aquellas mezclas que cumplen, además, los criterios de benignidad para el medio ambiente, para la vegetación y los ecosistemas naturales. Además, son preferibles las combinaciones de compuestos ampliamente asequibles y de bajo coste.
- 20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- De entre las combinaciones de moléculas orgánicas donadoras y aceptoras de puentes de hidrógeno, las que tienen actividad retardante de fuego más eficaz son las que presentan un mayor pico endotérmico en los perfiles termogravimétricos. El valor de este pico endotérmico manifiesta una mayor estabilidad en el autoensamblaje y una mayor resistencia a sufrir combustión. En este sentido, entre los componentes más utilizados para la generación de estas mezclas de moléculas orgánicas que sufren autoensamblaje y que se encuentran libres de pirofosfatos se encuentran ciertas aminoamidas y, más preferentemente, la lidocaína (punto de fusión 69°C), que es un compuesto asequible, biodegradable y no tóxico. En combinación con una especie donante de hidrógeno (DH), que ha de cumplir las mismas características de biorenovabilidad y falta de toxicidad, tal como la urea (punto de fusión 133°C), diciandiamida (punto de fusión 209°C), ácidos carboxílicos preferiblemente renovables (oxálico, succínico, cítrico y láctico, entre otros), aminoácidos, polioles naturales tales como glicerol y carbohidratos. Con todos estos compuestos la lidocaína es capaz de
- 25
- 30
- 35

formar mezclas de autoensamblaje biorenovables y no-tóxicas, con puntos de fusión bajos (de entre 0°C a 50 °C) en algunos casos, lo que hace posible su manejo como mezclas líquidas a temperatura ambiente (entre 10°C y 35°C).

5 En principio, los compuestos orgánicos sufren combustión endotérmica. La lidocaína y la urea son dos casos de esa regla general. Así, durante el análisis de termogravimetría de la lidocaína se observan dos señales endotérmicas, la primera centrada a 75°C y la segunda centrada a 250°C, que podrían ser debidas, respectivamente, a la pérdida de humedad y a una degradación oxidativa.

10

Por otra parte, el análisis de termogravimetría de la urea exhibe una descomposición de doble paso que resulta de la descomposición secuencial de las reacciones del NH_2CONH_2 ($\text{NH}_2\text{CONH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ y $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$) que ocurren, respectivamente, en el rango de temperaturas entre 150°C y 270°C. Además, se observan cinco señales endotérmicas centradas respectivamente a 140°C, 220°C, 240°C, 386°C y 407°C.

15

20

En una realización particular de la invención, la mezcla puede ser una combinación de lidocaína sólida y urea sólida en una relación en peso de 1 a 1, en presencia de un equivalente de ácido clorhídrico (disolución acuosa al 37 %). Esta mezcla es líquida a temperatura ambiente (25°C) y presenta un valor pH entre 7 y 9. La impregnación con esta mezcla de un objeto combustible como madera o papel produce en éste un efecto inesperado como retardante de llama.

25

Se ha demostrado, por tanto, que la combinación de la lidocaína y urea en la proporción indicada no presenta el comportamiento calorimétrico de los componentes individuales, sino que desprende un menor calor de combustión. Estas diferencias en la termodinámica de la reacción de combustión se deben al autoensamblaje donador-aceptor, que establece una fuerte interacción entre ambos componentes.

30

De este modo, en una realización preferida de la invención, el compuesto aceptor de puente de hidrógeno es la lidocaína o un derivado de tipo éster y el compuesto dador es la dicianamida o la urea. De manera aún más preferida, la proporción molar entre ellos puede variar entre 1:1 y 1.2.

35

En otra realización preferida de la invención, el compuesto dador de puente de

hidrógeno es la glicina y el compuesto aceptor es la urea o dicianidamida, preferentemente en una proporción molar que puede variar entre 1:1 y 1:2.

5 En otra realización preferida de la invención, el compuesto dador de puentes de hidrógeno es formiato amónico y el aceptor de puentes de hidrógeno es seleccionado entre glicina, urea y dicianidamida. De manera más preferente, la proporción molar de estos componentes puede variar entre 1:1 y 1:2.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10

Las Figuras 1 y 2 muestran ejemplos de estructuras de compuestos que dan lugar a mezclas de autoensamblaje con efecto retardante de llama que son representativos, pero no limitativos, de la presente invención.

15 La Figura 1 muestra un grupo de moléculas orgánicas aceptoras de hidrógeno que pueden emplearse en la preparación de las mezclas de autoensamblaje con propiedades retardantes de llama que son objeto de la presente invención.

20 La Figura 2 muestra un grupo de moléculas orgánicas donadoras de hidrógeno que pueden emplearse en la preparación de las mezclas de autoensamblaje con propiedades retardantes de llama que son objeto de la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación, se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

25

Ejemplo 1

Formación de mezclas de autoensamblaje entre lidocaína (LIC) y urea. En un matraz de 100 ml se introduce a temperatura ambiente, 30 mmol (7.02 g) de lidocaína (LIC), 30 mmol (1.80 g) de urea y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla líquida 1LIC/1Urea/1HCl cuyo valor de pH aproximado se encuentra en el rango entre 8 y 9. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede usar directamente, se puede diluir en agua dulce o marina a una concentración alrededor del 10% o inferior o sirve para impregnar soportes sólidos.

35

Esta mezcla, cuando se impregna sobre una tira de cartón de dos cm de ancho por 10

de largo y se deja secar hace que este cartón no arda, incluso cuando se somete a la acción prolongada de una llama de un soplete. En comparación, un mismo cartón arde completamente cuando se le acerca la llama, prende la llama en el cartón, y éste se deja que se consuma completamente en ausencia de la llama que inició el fuego.

5

Ejemplo 2

Formación de mezclas de autoensamblaje entre lidocaína y diciandiamida (DCD). Se procede como en el ejemplo 1 reemplazando la masa de urea por 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD), empleándose las mismas cantidades de lidocaína y de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla líquida 1LIC/1DCD/1HCl cuyo valor de pH se encuentra en el rango entre 7 y 8. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede usar directamente, se puede diluir o sirve para impregnar soportes sólidos.

15 Cuando se impregna una tira de cartón con esta mezcla y se deja secar, el cartón se vuelve resistente a la combustión incluso cuando se somete a una llama de un soplete. En comparación, una tira del mismo cartón arde completamente cuando se prende una llama en él.

20 Ejemplo 3

Formación de mezclas acuosas entre lidocaína, urea y bicarbonato de sodio. Se procede de acuerdo con el procedimiento y cantidades indicadas en el ejemplo 1, calentando la mezcla a 80°C durante 10 h. Transcurrido ese tiempo, se añade sobre esta mezcla de LIC y urea poco a poco una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol) en 50 ml de agua con un valor de pH de 10 y se agita durante otras 2 h a 25 80°C. La disolución acuosa final 1LIC/1urea/1HCl/1NaHCO₃ obtenida con efecto retardante de fuego se puede usar directamente, se puede diluir en agua de fresca o salada a una concentración aproximada del 10% o sirve para impregnar soportes sólidos.

30

Cuando se impregna una tira de cartón con esta mezcla y se deja secar completamente, el cartón se vuelve resistente a la combustión, no prendiendo en él la llama de un soplete. En comparación una misma tira de cartón arde completamente cuando se prende una llama en él mediante un soplete.

35

Ejemplo 4

Formación de disoluciones acuosas de lidocaína, diciandiamida y bicarbonato de sodio. Se procede como el ejemplo 2 colocando a temperatura ambiente, en un matraz de 100 ml, 30 mmol (7.02 g) de lidocaína (LIC), 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD) y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade poco a poco una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol) en 50 ml de agua sobre la mezcla de autoensamblaje y la disolución se agita durante 2 h a 80°C. Otras bases que se pueden emplear igualmente son bicarbonato de potasio, de magnesio y de calcio, en los pesos correspondientes para mantener la relación molar. La mezcla acuosa final 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ obtenida con efecto retardante de fuego posee un valor de pH aproximado de 7. Esta mezcla se puede usar directamente, se puede diluir o sirve para impregnar suportes sólido.

Como en los ejemplos anteriores, un ensayo de combustión de cartón en tiras o astillas de madera comparando una muestra impregnada con la mezcla 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ tras dejarse secar demuestra su efecto de retardante de llama.

Ejemplo 5

Impregnación de suspensiones acuosas de lidocaína y diciandiamida sobre arcillas. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 30 mmol (7.02 g) de lidocaína (LIC), 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD) y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico. La disolución resultante se calienta a 80°C durante 10 h. Transcurrido ese tiempo, se añade sobre esta disolución poco a poco y con agitación constante una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol) en 50 ml de agua, manteniendo tras completar la adición la agitación durante 2 horas a 80°C. Sobre la disolución acuosa constituida por 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ se añade 2 g de montmorillonita y se agita durante 2 h a 80°C. Transcurrido este tiempo, se evapora completamente el agua por calentamiento a 80°C. Este sólido se puede emplear directamente o se puede prensar y molturar a fin de conseguir partículas de dimensiones adecuadas, preferentemente entre 100 y 500 µm, para su uso.

De forma inesperada se observó un efecto sinérgico de la combinación de la mezcla de compuestos solubles 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ y la montmorillonita. Este efecto sinérgico de la adsorción de la mezcla en montmorillonita sobre el efecto retardante de llama se puede demostrar comparando el efecto retardante de la llama en tiras de

cartón o astillas de madera cuando se impregnan bien con: i) una disolución de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ a una dilución de 1:2 respecto al ejemplo 4, o con ii) una suspensión de 1 g de montmorillonita tras ser calentada 2 h a 80 °C o con iii) una suspensión del ejemplo 5 aquí indicado a una dilución 1:2 y observando que sólo los especímenes preparados según iii manifiestan el efecto retardante deseado. Esta eficiencia sinérgica mayor observada para la combinación de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ con montmorillonita podría deberse al autoensamblaje de los componentes de la mezcla que resultaría en propiedades nuevas no encontradas en los componentes independientes.

Ejemplo 6

Impregnación de mezclas de lidocaína y diciandiamida sobre pajas. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente 30 mmol (7.02 g) de lidocaína (LIC), 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD) y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade poco a poco una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol), o la cantidad apropiada de un bicarbonato de otro metal, en 50 ml de agua sobre la disolución anterior y se agita durante 2 horas a 80°C. Sobre la mezcla acuosa final constituida por 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ se añade 1 g de paja de arroz y se agita durante 2 horas a 80 °C. La paja de arroz debe estar molturada previamente hasta conseguir partículas de dimensiones inferiores a 1 mm. Transcurrido este tiempo, se evapora completamente el agua por calentamiento a 80°C. El sólido resultante se puede emplear directamente o se puede modificar adecuadamente, mediante prensado, molturado y tamizado, para su uso.

El efecto sinérgico no esperado de la combinación de la mezcla de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ con la paja se pone de manifiesto al comparar la actividad retardante de llama de tiras de cartón o astilla de madera impregnadas bien con: i) una disolución de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ a una dilución de 1:2 respecto al ejemplo 4, o con ii) una suspensión de 0.5 g de paja molturada tras ser calentada 2 h a 80 °C, o con iii) una suspensión del ejemplo 6 aquí indicado a una dilución 1:2 y observando que sólo los especímenes preparados según iii manifiestan el efecto retardante deseado. Esta eficiencia sinérgica mayor observada para la combinación de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ con paja podría deberse, al igual que se ha propuesto en el ejemplo 5 al autoensamblaje de los componentes de la mezcla solubles en agua sobre las partículas de paja que resultaría en propiedades nuevas no encontradas en

los componentes independientes.

Ejemplo 7

Impregnación de mezclas con propiedades retardantes de llama sobre arcilla y paja.

- 5 En un matraz de 100 ml se introduce a temperatura ambiente, 30 mmol (7.02 g) de lidocaína (LIC), 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD) y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade poco a poco una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol) en 50 ml de agua en el interior conteniendo la mezcla de autoensamblaje y se
- 10 agita durante 2 horas a 80°C.

- Sobre la mezcla acuosa final de 1LIC/1DCD/1HCl/1NaHCO₃ obtenida se añade 2 g de montmorillonita y 1 g de paja de arroz y se agitan durante 2 horas a 80°C. La mezcla de montmorillonita y paja puede previamente haberse modificado, formando un adobe
- 15 que se moltura como partículas de dimensiones milimétricas.

Ejemplo 8

Formación de mezclas de autoensamblaje de lidocaína y urea, soportadas sobre montmorillonita. Se procede como en el ejemplo 5 reemplazando la cantidad de diciandiamida por 30 mmol (1.80 g) de urea. Alternativamente a la urea se puede

20 emplear cualquier otro de los compuestos compuestos indicados en la Figura 2 que actúan como donadores de hidrógeno en la cantidad equivalente a 30 mmol. El sólido resultante se puede emplear directamente o se puede modificar adecuadamente para su uso.

25

Ejemplo 9

- Impregnación de mezclas de autoensamblaje de lidocaína y urea sobre paja. Se procede como en el ejemplo 6 reemplazando la cantidad de diciandiamida por 30 mmol (1.80 g) de urea. Alternativamente a la urea se puede emplear cualquier otro de
- 30 los compuestos compuestos indicados en la Figura 2 que actúan como donadores de hidrógeno en la cantidad equivalente a 30 mmol. El sólido resultante se puede emplear directamente o se puede modificar adecuadamente para su uso. Análogamente a lo indicado en el ejemplo 6, se observa un efecto sinérgico por la combinación de los compuestos orgánicos solubles sobre las partículas de paja molturada al comparar la
- 35 falta de efecto retardante de disoluciones diluidas al 1:2 de los compuestos solubles ó la suspensión de paja sin lidocaína y urea en cantidad de 0.5 con el efecto observado

por la mezcla de ambos.

Ejemplo 10

Impregnación de mezclas de lidocaína y urea u otro donador sobre adobe. Se procede como se indica en el ejemplo 8 reemplazando la cantidad de dicianidamida por 30 mmol (1.80 g) de urea. Alternativamente a la urea se puede emplear cualquier otro de los compuestos compuestos indicados en la Figura 2 que actúan como donadores de hidrógeno en la cantidad equivalente a 30 mmol. Es conveniente que se proceda a la formación del adobe por mezcla de arcilla y paja y que este adobe se molture en partículas de dimensiones adecuadas con anterioridad a proceder a la impregnación con la mezcla de lidocaína y urea. El sólido resultante se puede emplear directamente o se puede modificar adecuadamente para su uso.

Ejemplo 11

Formación de mezclas de autoensamblaje de la betaína y urea con posterior impregnación sobre montmorillonita. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 15 mmol (2.30 g) de hidrocloreto de betaína (BETCl) y 30 mmol (1.80 g) de urea. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 5 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade poco a poco en el interior del matraz conteniendo la mezcla de autoensamblaje una disolución de 2.52 g de bicarbonato sódico (30 mmol) en 40 ml de agua y se agita durante 1 hora a 80°C. Esta disolución acuosa se puede usar como agente retardante de llama y el agua se puede evaporar para obtener la mezcla pura. La combinación de betaína y urea impregnada sobre montmorillonita exhibe el efecto sinérgico previamente observado en el ejemplo 5, como se deduce de la falta de efecto retardante de los compuestos orgánicos solubles en agua a una dilución 1:2, de la suspensión de 1 g montmorillonita que si se observa para la combinación de los compuestos solubles con la montmorillonita.

Alternativamente, a esta disolución acuosa conteniendo 1BETCl/2Urea/2NaHCO₃ se añade 2 g de montmorillonita y se agita durante 1 hora a 80°C. La montmorillonita puede estar molturada y tamizada con anterioridad a la impregnación o el particulado del material puede ser modificado con posterioridad a la impregnación.

Ejemplo 12

Impregnación de mezclas de autoensamblaje basadas en betaína y urea sobre paja. Se procede como en el ejemplo 11 para obtener la mezcla retardante de llama en las

cantidades indicadas. Sobre la mezcla acuosa final 1BETCI/2Urea/2NaHCO₃ se añade 1 g de paja de arroz previamente molido al tamaño de partícula en torno a 1 milímetro. A esta paja impregnada con el retardante se le pueden añadir semillas de arbustos en un porcentaje del 20% en peso para favorecer la recuperación de la flora en la zona dañada por el fuego.

Ejemplo 13

Impregnación de nanopartículas de adobe de montmorillonita y paja de arroz con mezcla de autoensamblaje de betaina y urea neutralizada con bicarbonato de sodio. Se procede como se indica en el ejemplo 11 para preparar una mezcla de autoensamblaje de cloruro de betaína y urea en proporción molar 1:2, junto con bicarbonato de sodio como tampón regulador de pH. A esta mezcla en disolución se añaden 3 g de adobe previamente molido y tamizado hasta tamaños de 100-200 mesh, procediéndose a agitar durante 2 horas a 80°C y, transcurrido ese tiempo, a evaporar el agua. El adobe se obtiene mezclando 2 g de montmorillonita con 1 g de paja de arroz molida en 50 ml de agua, agitando durante 2 h a 80°C y, transcurrido ese tiempo, evaporando el agua. El adobe así obtenido se muele y se tamiza al tamaño de partícula deseado.

Ejemplo 14

Formación de mezclas de autoensamblaje de betaina y diciandiamida neutralizada con bicarbonato de sodio y su posterior uso para impregnar montmorillonita. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 20 mmol (3.07 g) de hidrocloreuro de betaína (BETCI) y 20 mmol (1.68 g) de diciandiamida (DCD). La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 5 horas a fin de permitir el autoensamblaje espontáneo de ambas moléculas. Transcurrido ese tiempo, se añade lentamente una disolución de 1.68 g de bicarbonato sódico (20 mmol) en 40 ml de agua, agitándose la disolución durante 1 hora a 80°C. Sobre la mezcla acuosa final 1BETCI/1DCD/1NaHCO₃ se añaden 2 g de montmorillonita y se agita durante 1 hora a 80°C. El agua se evapora a 80°C a fin de obtener la montmorillonita impregnada. Este material se puede prensar, molturar y tamizar para su manejo adecuado.

Ejemplo 15

Impregnación de mezcla de autoensamblaje de betaína y diciandiamida sobre paja de arroz. Se procede a la preparación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de betaína y diciandiamida, neutralizada con bicarbonato de sodio como se indica en el

ejemplo 14. Igualmente, la impregnación se lleva a cabo siguiendo el procedimiento indicado en el ejemplo 14 sustituyendo la arcilla por 1 g de paja de arroz en forma de virutas.

5 Ejemplo 16

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de betaína y dicianidamida en adobe. Se procede como se indica en el ejemplo 14 sustituyendo los 2 g de montmorillonita por 3 g de adobe molturado y tamizado entre un tamaño de partícula de 100 a 200 mesh. Posteriormente este material pegajoso puede prensarse y molturarse para su manejo adecuado.

10

Ejemplo 17

Formación de mezclas de autoensamblaje entre hidrocloreuro de betaína y dicianidamida neutralizada por bicarbonato de amonio. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 20 mmol (3.07 g) de hidrocloreuro de betaína (BETCI) y 20 mmol (1.68 g) de dicianidamide (DCD). La mezcla resultante se calienta a 80 °C durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade poco a poco una disolución de 1.58 g de bicarbonato de amonio (20 mmol) en 30 ml de agua sobre la mezcla de autoensamblaje y la disolución se agita durante 1 hora a 80 °C. La mezcla acuosa final 1BETCI/1DCD/1(NH₄)HCO₃ obtenida, con efecto retardante de fuego, se puede usar directamente, se puede diluir en agua fresca o marina a una concentración del 10% o inferior. Alternativamente, esta mezcla de autoensamblaje puede servir para impregnar soportes sólidos como los que se vienen indicando en ejemplos anteriores.

15

20

25 Ejemplo 18

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de betaína y dicianidamida neutralizada con bicarbonato de amonio en arcillas. Se procede como en el ejemplo 17 y la disolución acuosa de hidrocloreuro de betaína y dicianidamida neutralizada con bicarbonato de amonio se emplea para impregnar 2 g de montmorillonita. El proceso se lleva a cabo mediante agitación mecánica durante 1 h y evaporación lenta del agua a 80°C. Un procedimiento similar se puede llevar a cabo para impregnar otros tipos de arcillas naturales, tales como sepiolitas, caolín, haloisita y vermiculita, entre otras.

30

35 Ejemplo 19

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de betaína y

diciandiamida neutralizada con bicarbonato de amonio en paja de arroz. Se procede como en el ejemplo 18 reemplazando la montmorillonita por 1 g de paja de arroz. Alternativamente, se pueden emplear como soporte del retardante pajas provenientes de otros cultivos, como la paja de chufa u otro tipo de desechos agrícolas convenientemente tratados en forma de virutas, serrín u otro tipo de partículas.

Ejemplo 20

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de betaína y diciandiamida neutralizada con bicarbonato de amonio en adobe. Se procede como en el ejemplo 18, reemplazando la montmorillonita por 3 g de adobe en forma de partículas. El adobe se prepara por cualquier procedimiento como el indicado en el ejemplo 7, mezclando 2 g de montmorillonita u otra arcilla micronizada con 1 g de paja de arroz u de otro cultivo y procediendo a su mezcla en suspensión acuosa, a su secado por evaporación del agua, a su molturado en partículas y al tamizado de las mismas.

Ejemplo 21

Formación de mezclas de autoensamblaje entre hidrocloreuro de glicina y diciandiamida, neutralizadas por bicarbonato de potasio. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 20 mmol (2.23 g) de hidrocloreuro de glicina (GLI) y 20 mmol (1.68 g) de diciandiamida (DCD). La mezcla resultante se calienta a 80 °C durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, sobre la disolución formada se añade lentamente otra disolución de 2 g de bicarbonato potasio (20 mmol) en 30 ml de agua y la mezcla se agita durante 1 hora a 80°C. La disolución acuosa final formada por 1GLI/1DCD/1HCl/1KHCO₃ puede concentrarse por evaporación del agua a 80°C o puede emplearse diluida a una concentración entre 5 y 20% en peso en agua.

Ejemplo 22

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de glicina y diciandiamida en montmorillonita o silicatos. Se procede como en el ejemplo 21, añadiéndose a la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreuro de glicina y diciandiamida 2 g de montmorillonita o de otra arcilla o silicato natural o sintético. La suspensión se agita durante 1 hora a 80°C. Transcurrido ese tiempo el agua se evapora a 80°C manteniendo la agitación mecánica de la suspensión, obteniéndose un residuo pegajoso de la arcilla recubierta con la mezcla de autoensamblaje.

Ejemplo 23

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreto de glicina y ditiandiamida en paja de cultivos agrícolas. Se procede como en el ejemplo 22, sustituyendo la montmorillonita por 1 g de paja de arroz o de otro cultivo agrícola o por virutas o serrín proveniente de residuos de biomasa.

Ejemplo 24

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de hidrocloreto de glicina y ditiandiamida en adobe. Se procede como en el ejemplo 22, sustituyendo la montmorillonita por 3 g de adobe preparado tal como se indica en el ejemplo 7.

Ejemplo 25

Formación de mezclas de autoensamblaje entre lidocaína y glicerol. En un matraz de 100 ml se introducen a temperatura ambiente, 20 mmol (4.69 g) de lidocaína (LIC), 20 mmol (1.46 ml) de glicerol (GLC, peso molecular promedio 10,000) y 30 mmol (0.73 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo, la disolución se neutraliza mediante la adición lenta de 2 g de bicarbonato potasio (20 mmol) en 40 ml de agua. La disolución se agita durante 2 horas a 80°C. La mezcla acuosa final 1LIC/1GLC/1HCl/1KHCO₃ se puede usar directamente, se puede diluir a un porcentaje entre 5 y 20% en peso o se puede concentrar mediante evaporación del agua a 80°C bajo agitación mecánica.

Ejemplo 26

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de lidocaína y glicerol en montmorillonita o silicatos. Se procede como se indica en el ejemplo 25. Obtenida la disolución acuosa neutralizada de 1LIC/1GLC/1HCl/1KHCO₃, sobre esta disolución se añaden 2 g de montmorillonita o de otra arcilla natural o silicato natural o sintético y la suspensión se agita mecánicamente durante 2 horas a 80°C. A continuación, se procede a la evaporación completa del agua mediante calentamiento a 80°C bajo agitación mecánica constante.

Ejemplo 27

Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de lidocaína y glicerol en paja de arroz. Se procede como en el ejemplo 26 sustituyendo la montmorillonita por 1 g de paja de arroz o de otro cultivo o bien serrín o virutas provenientes de la biomasa y la suspensión se agita a 80°C bajo constante agitación mecánica hasta la evaporación

completa del agua.

Ejemplo 28

5 Impregnación de la mezcla de autoensamblaje de lidocaína y glicerol en adobe. Se procede como en el ejemplo 26, reemplazando la montmorillonita por 3 g de adobe. El adobe se puede preparar como se indica en el ejemplo 7.

Ejemplo 29

10 Obtención de sólidos coloreados con propiedades retardantes del fuego por impregnación de adobe de una mezcla de autoensamblaje de licodaina y glicerol. Se procede como en el ejemplo 28, pero a la disolución de autoensamblaje 1LIC/1GLC/1HCl/1KHCO₃ se le añade 0.016 g de colorante comercial PureMarin® y la disolución se homogeneiza durante 3 horas a 80°C antes de añadir los 3 g de adobe.

15 Ejemplo 30

Muestra coloreada con efecto retardante de fuego obtenida por impregnación de adobe con la mezcla de autoensamblaje entre el cloruro de (fenilmetil)trifenilfosfonio y glicerol. En un matraz de 100 ml se introduce a temperatura ambiente 20 mmol (7.77 g) de cloruro de (fenilmetil)trifenilfosfonio (BfCl) y 20 mmol (1.46 ml) de glicerol (GLC).
20 La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 5 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade lentamente una disolución de 2 g de bicarbonato potasio (20 mmol) en 60 ml de agua y la disolución se agita durante 1 hora a 80°C. Sobre la disolución acuosa final 1BfCl/1GLC/1KHCO₃ se añaden 3 g de adobe preparado como se indica en el ejemplo 7 y 0.016 g de colorante comercial PureMarin® y la suspensión se agita
25 mecánicamente a 80°C durante el tiempo suficiente para conseguir la completa evaporación del agua.

Ejemplo 31

30 Muestra coloreada con efecto retardante de fuego obtenida por impregnación de adobe con la mezcla de autoensamblaje entre la glicina y glicerol. En un matraz de 100 ml se introduce a temperatura ambiente, 20 mmol (1.5 g) de glicina (Gli) y 20 mmol (1.46 ml) de glicerol (GLC, peso molecular promedio 10,000). La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 5 horas. Transcurrido ese tiempo, se añade lentamente una disolución de 2 g de bicarbonato potasio (20 mmol) en 60 ml de agua y
35 la disolución se agita durante 1 hora a 80°C. Sobre la mezcla acuosa constituida por 1Gli/1GLC/1KHCO₃ se añade 3 g de adobe preparado como se indica en el ejemplo 7

y 0.016 g de colorante comercial PureMarin®. La suspensión se agita mecánicamente a 80°C hasta conseguir la completa evaporación del agua, obteniéndose un residuo pegajoso con propiedades retardantes de llama.

5 Ejemplo 32

Formación de mezclas de autoensamblaje entre formiato de amonio y urea. En un matraz de 50 ml se introducen a temperatura ambiente, 60 mmol (3.78 g) de formiato de amonio (FDA) y 60 mmol (3.60 g) de urea. La mezcla resultante se calienta a 80 °C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla viscosa 1FDA/1Urea que al enfriar vuelve solida a temperatura ambiente. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede diluir en agua entre un 5 y un 50% en peso o puede servir para impregnar soportes sólidos como arcillas, silicatos naturales o sintéticos, residuos de biomasa, entre otros. Además, se puede añadir un colorante que permita localizar geográficamente la posición de la mezcla.

15

Ejemplo 33

Formación de mezclas de autoensamblaje entre el formiato de amonio y la dicianidamida. En un matraz de 50 ml se introducen a temperatura ambiente, 60 mmol (3.78 g) de formiato de amonio (FDA) y 60 mmol (5.04 g) de dicianidamida (DCD). La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo y al enfriar a temperatura ambiente se obtiene la mezcla solida 1FDA/1DCD. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede diluir para su uso en agua entre un 5 y un 50% en peso o puede servir para impregnar soportes sólidos como los indicados en el ejemplo 32.

25

Ejemplo 34

Formación de mezclas de autoensamblaje entre formiato de amonio y glicina. En un matraz de 50 ml se introducen a temperatura ambiente, 60 mmol (3.78 g) de formiato de amonio (FDA) y 60 mmol (4.50 g) de glicina (GLI). La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla viscosa 1FDA/1GLI que al enfriar vuelve solida a temperatura ambiente. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede diluir para su uso en agua entre un 5 y un 50% en peso o puede servir para impregnar soportes sólidos como los indicados en el ejemplo 32.

35

Ejemplo 35

Formación de mezclas de autoensamblaje entre glicina y urea. En un matraz de 50 ml se introducen a temperatura ambiente, 30 mmol (2.25 g) de glicina (GLI), 60 mmol (3.60 g) de urea y 30 mmol (1.09 g) de ácido clorhídrico (37 %). La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 6 h. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla viscosa 1LIC/2urea/1HCl que, por eliminación del agua bajo presión reducida de 40 mm de Hg vuelve a ser sólida a temperatura ambiente (25°C). Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede diluir en agua en un porcentaje entre el 5 y el 50% en peso o puede servir para impregnar suportes sólidos como cualquiera de los que se vienen indicando en ejemplos anteriores.

10

Ejemplo 36

Formación de mezclas de autoensamblaje entre glicina y diciandiamida. En un matraz de 50 ml se introduce a temperatura ambiente, 30 mmol (2.25 g) de glicina (GLI), 30 mmol (2.52 g) de diciandiamida (DCD) y 60 mmol (2.18 g) de ácido clorhídrico. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 7 horas. Transcurrido ese tiempo, se obtiene la mezcla viscosa 1LIC/1DCD/2HCl de pH aproximado entre 1 y 3. Esta mezcla con efecto retardante de fuego se puede diluir en agua para su uso entre un 5 y un 50% en peso o puede servir para impregnar suportes sólidos como los indicados en el ejemplo 32.

20

REIVINDICACIONES

1. Mezcla con capacidad retardante de llama, libre de pirofosfatos, caracterizada por que comprende una mezcla de componentes orgánicos no poliméricos:
 - 5 a. al menos un primer compuesto de la mezcla actúa como dador de puentes de hidrógeno; y
 - b. al menos un segundo compuesto de la mezcla actúa como aceptor de puentes de hidrógeno.
- 10 2. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 1, donde la proporción molar del compuesto dador de puentes de hidrógeno y el compuesto aceptor de puentes de hidrógeno varía de 1:5 a 5:1.
- 15 3. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde el compuesto dador de puentes de hidrógeno es seleccionado de un grupo que consiste en diciandiamida, urea, ácido malónico, glicerol, guanidina, 1,1-dimetilurea, ácido oxálico, etilenglicol y derivados, trifluoroacetamida, 1-metilurea, imidazol, 1,3-dimetilurea, ácido láctico, resorcinol, 2-imidazolina, arginina, ácido benzoico, alcohol bencílico, propilenurea, tiourea, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido succínico, acetamida, benzamida, ácido levulinílico, ácido gálico, formiato amónico, ácido tartárico, ácido malónico y derivados,
20 ácido adípico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, trimiristina, ácido cítrico y ácido isocítrico, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 25 4. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 3, donde el compuesto dador de puentes de hidrógeno es seleccionado de un grupo que consiste en diciandiamida, urea, glicerol, guanidina, 1,1-dimetilurea, etilenglicol y derivados, trifluoroacetamida, 1-metilurea, imidazol, 1,3-dimetilurea, resorcinol, arginina, alcohol bencílico, propilenurea, tiourea, acetamida, benzamida, formiato amónico y trimiristina, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 30 5. Mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto aceptor de puentes de hidrógeno es seleccionado de un grupo que consiste en lidocaína o un derivado de tipo éster, prolina, histidina, ácido nicotínico, cloruro de (fenilmetil)trifenilfosfonio, alanina, bromuro de metiltrifenilfosfonio, glicina,
35 etanolamina, betaína, formiato de amonio y oxalato de amonio, así como cualquiera de sus combinaciones

6. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 5, donde el compuesto aceptor de puentes de hidrógeno es seleccionado de un grupo que consiste en lidocaína o un derivado de tipo éster, prolina, histidina, ácido nicotínico, cloruro de (fenilmetil)trifenilfosfonio, alanina, bromuro de metiltrifenilfosfonio, glicina, etanolamina, formiato de amonio y oxalato de amonio, así como cualquiera de sus combinaciones.
7. Mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha mezcla comprende de manera adicional agua, en un porcentaje comprendido entre un 50% y un 95% del peso total de la mezcla.
8. Mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha mezcla comprende de manera adicional al menos un compuesto inorgánico u orgánico con propiedades químicas de ácido o de base, en un porcentaje igual o inferior a un 30% en peso respecto al peso total de la mezcla.
9. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 8, donde el compuesto con propiedades químicas de ácido es seleccionado de un grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido carbónico y ácido carboxílico, así como cualquiera de sus combinaciones.
10. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 8, donde el compuesto con propiedades químicas de base es seleccionado de un grupo que consiste en un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino, amoníaco, amina o hidróxidos metálicos.
11. Mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha mezcla comprende de manera adicional al menos un compuesto sólido sobre el que se impregna la mezcla.
12. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 11, donde dicho compuesto sólido es seleccionado de un grupo que consiste en arcillas y al menos un desecho agrícola, así como cualquiera de sus combinaciones.
13. Mezcla de acuerdo a la reivindicación 11 o 12, donde la mezcla se encuentra impregnando el compuesto sólido en un porcentaje comprendido entre un 5 y un 40% en peso.

14. Mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha mezcla comprende de manera adicional al menos una sustancia colorante o un pigmento.

5

15. Método de preparación de una mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que comprende mezclar de manera íntima al menos un primer compuesto de la mezcla que actúa como dador de puentes de hidrógeno y al menos un segundo compuesto de la mezcla actúa como aceptor de puentes de hidrógeno.

10

16. Método de acuerdo a la reivindicación 15, caracterizado por que comprende de manera adicional la impregnación de al menos un sólido.

15

17. Uso de una mezcla de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, como agente retardante de llama en la extinción de incendios forestales.

18. Uso de acuerdo a la reivindicación 17, donde la mezcla es empleada en disolución acuosa o soportada en al menos un sólido ignífugo o inflamable.

20

1/2

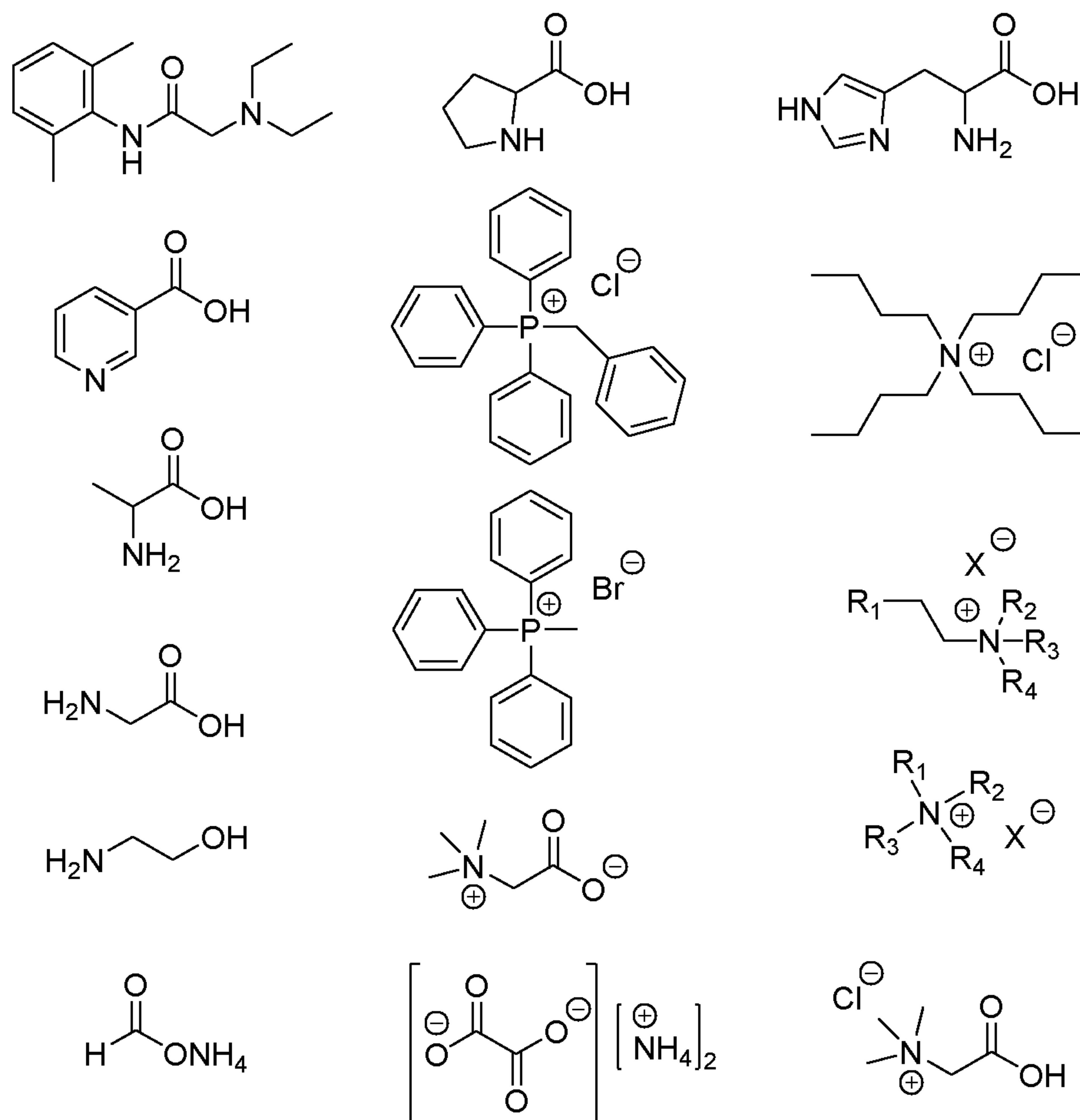
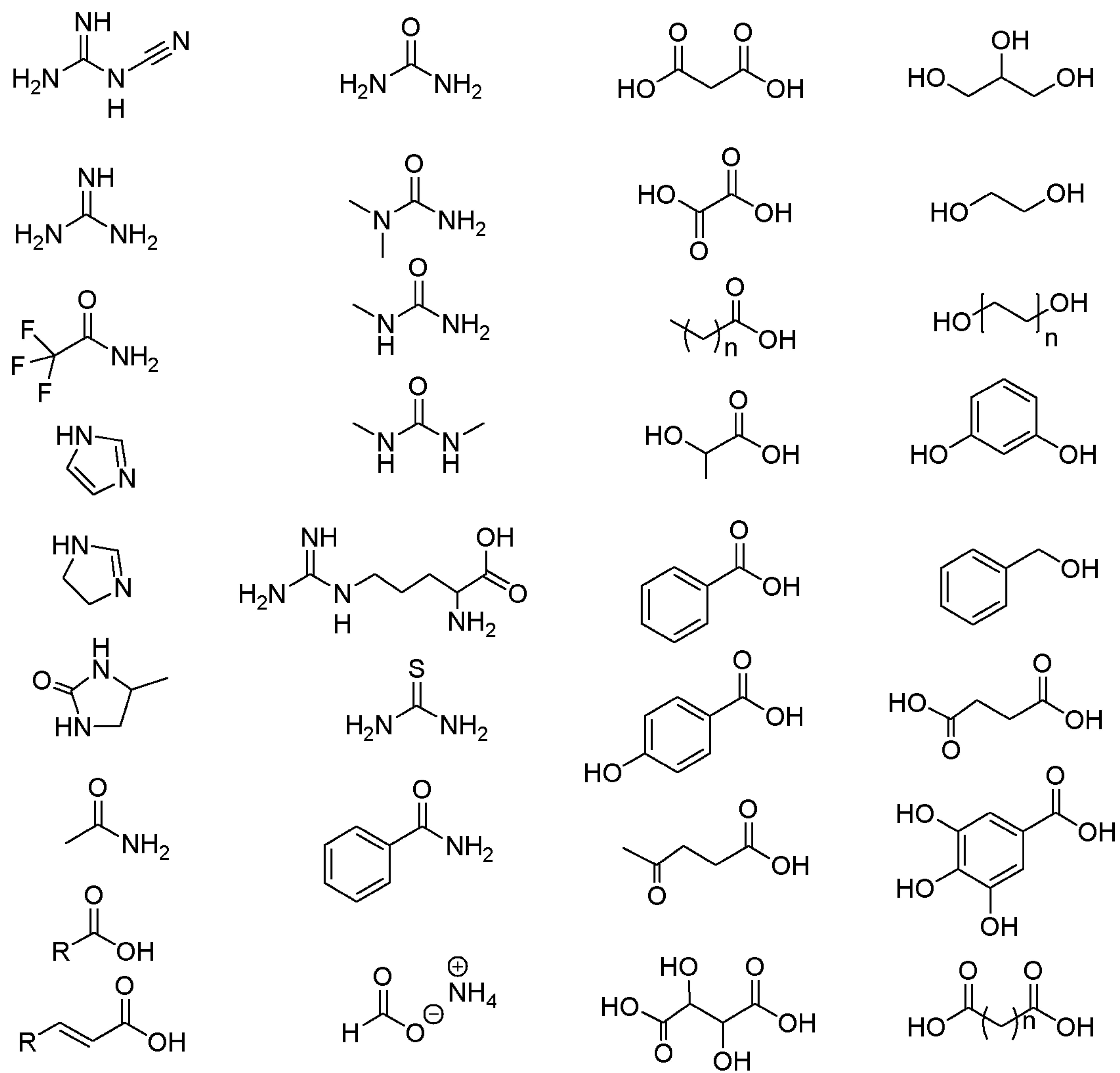


FIG. 1

2/2



R = Alquil, aril o otros...

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2020/070826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A62D, C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXT-DB. NPL, XPESP, CAS.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2742978 A1 (XI AN J & R FIRE FIGHTING EQUIPMENT CO LTD XI AN WESTPEACE FIRE TECHNOLOGY CO LTD) 18/06/2014, paragraphs 8-13; claims 1-10; table 1, line 1.	1-3, 5, 6, 8-18
X	CN 101716408 A (YUEZHI WANG) 02/06/2010, (Abstract) World Patent Index [on line]. London (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Retrieved the 02/04/2020] DW 201043, Accession Number 2010-G98260. Description.	1, 3, 5, 7, 8, 10-18
X	CN 103463790 A (JIANGYA FIRE EXTINGUISHING AGENTS CO LTD) 25/12/2013, claims 1-6.	1-5, 7-9, 15, 17, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17/03/2021

Date of mailing of the international search report
(08/04/2021)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
N. Martín Laso

Telephone No. 91 3493278

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2020/070826

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105013125 A (XIAMEN ANGANG FIRE SCIENCE AND TECHNOLOGY CO LTD) 04/11/2015, claims 1 and 2.	1-5, 7, 15, 17, 18
A	CN 103274626 A (XU SHENGYING) 04/09/2013, claim 1.	1-18
A	CN 103788407 A (UNIV SHANGHAI ENG SCIENCE) 14/05/2014, (Abstract) World Patent Index [on line]. London (United Kingdom) Thomson Publications, LTD. [Retrieved on 15/03/2021] DW 201446, Accession Number 2014-M99603. Description.	1-18
A	KR 20120051449 A (AHAE COPORATION ET AL.) 22/05/2012, (Abstract) World Patent Index [on line]. London (United Kingdom) Thomson Publications, LTD. [Retrieved on 02/04/2020] DW 201247, 201330, Accession Number 2012-G29972.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2020/070826

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP2742978 A1	18.06.2014	MY165914 A ZA201401870 B UA112875 C2 IN1965DELNP2014 RU2014108668 A RU2580915 C2 JP2014527437 A JP6143756B B2 MX2014001818 A MX353268 B KR20140072045 A KR101780535B B1 US2014183399 A1 CA2845424 A1 CA2845424 C AU2012297385 A1 AU2012297385B B2 CN102949802 A CN102949802B B WO2013023575 A1	18.05.2018 28.10.2015 10.11.2016 15.05.2015 27.09.2015 10.04.2016 16.10.2014 07.06.2017 21.08.2014 08.01.2018 12.06.2014 21.09.2017 03.07.2014 21.02.2013 31.07.2018 20.03.2014 17.12.2015 06.03.2013 06.04.2016 21.02.2013
----- CN101716408 A	----- 02.06.2010	----- NONE	-----
----- CN103463790 A	----- 25.12.2013	----- NONE	-----
----- CN105013125 A	----- 04.11.2015	----- NONE	-----
----- CN103274626 A	----- 04.09.2013	----- CN103274626B B	----- 05.11.2014
----- CN103788407 A	----- 14.05.2014	----- CN103788407B B	----- 16.03.2016
----- KR20120051449 A	----- 22.05.2012	----- KR101257349B B1	----- 23.04.2013
-----	-----	-----	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A62D1/00 (2006.01)
A62D1/06 (2006.01)
C09K21/06 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud internacional nº PCT/ES2020/070826
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD Ver Hoja Adicional		
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) A62D, C09K		
Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPODOC, INVENES, WPI, TXT-DB. NPL, XPESP, CAS.		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 2742978 A1 (XI AN J & R FIRE FIGHTING EQUIPMENT CO LTD XI AN WESTPEACE FIRE TECHNOLOGY CO LTD) 18/06/2014, párrafos 8-13; reivindicaciones 1-10; tabla 1, entrada 1.	1-3, 5, 6, 8-18
X	CN 101716408 A (YUEZHI WANG) 02/06/2010, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 02/04/2020] DW 201043, N° de acceso 2010-G98260. Descripción.	1, 3, 5, 7, 8, 10-18
X	CN 103463790 A (JIANGYA FIRE EXTINGUISHING AGENTS CO LTD) 25/12/2013, reivindicaciones 1-6.	1-5, 7-9, 15, 17, 18
☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo		
* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 17/03/2021	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional. 08 de abril de 2021 (08/04/2021)	
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado N. Martín Laso Nº de teléfono 91 3493278	

Formulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (Enero 2015)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2020/070826

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	CN 105013125 A (XIAMEN ANGANG FIRE SCIENCE AND TECHNOLOGY CO LTD) 04/11/2015, Reivindicaciones 1 y 2.	1-5, 7, 15, 17, 18
A	CN 103274626 A (XU SHENGYING) 04/09/2013, reivindicación 1.	1-18
A	CN 103788407 A (UNIV SHANGHAI ENG SCIENCE) 14/05/2014, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 15/03/2021] DW 201446, Nº de acceso 2014-M99603. Descripción.	1-18
A	KR 20120051449 A (AHAE COPORATION ET AL.) 22/05/2012, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 02/04/2020] DW 201247, 201330, Nº de acceso 2012-G29972.	1-18

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2020/070826

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP2742978 A1	18.06.2014	MY165914 A ZA201401870 B UA112875 C2 IN1965DELNP2014 RU2014108668 A RU2580915 C2 JP2014527437 A JP6143756B B2 MX2014001818 A MX353268 B KR20140072045 A KR101780535B B1 US2014183399 A1 CA2845424 A1 CA2845424 C AU2012297385 A1 AU2012297385B B2 CN102949802 A CN102949802B B WO2013023575 A1	18.05.2018 28.10.2015 10.11.2016 15.05.2015 27.09.2015 10.04.2016 16.10.2014 07.06.2017 21.08.2014 08.01.2018 12.06.2014 21.09.2017 03.07.2014 21.02.2013 31.07.2018 20.03.2014 17.12.2015 06.03.2013 06.04.2016 21.02.2013
----- CN101716408 A	----- 02.06.2010	----- NINGUNO	-----
----- CN103463790 A	----- 25.12.2013	----- NINGUNO	-----
----- CN105013125 A	----- 04.11.2015	----- NINGUNO	-----
----- CN103274626 A	----- 04.09.2013	----- CN103274626B B	----- 05.11.2014
----- CN103788407 A	----- 14.05.2014	----- CN103788407B B	----- 16.03.2016
----- KR20120051449 A	----- 22.05.2012	----- KR101257349B B1	----- 23.04.2013
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

A62D1/00 (2006.01)
A62D1/06 (2006.01)
C09K21/06 (2006.01)