



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1096/83

(51) Int.Cl.⁵ C 01 B 25/40

(22) Indleveringsdag: 04 mar 1983

(41) Alm. tilgængelig: 07 sep 1983

(44) Fremlagt: 04 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 mar 1982 DE 3208202

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT; Bruenningstrasse 45; D-6230 Frankfurt/Main 80, DE

(72) Opfinder: Klaus *Schroedter; DE, Alexander Rudolf *Maurer; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Kædeformige, i det væsentlige vanduopløselige ammoniumpolyphosphater og fremgangsmåde til deres fremstilling**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

Herved fås kædeformige ammoniumpolyphosphater med den almene formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_{10-1000}$, der er karakteriseret ved, at

- opløseligheden af en 10 vægt-%'s suspension i rent vand ved 25°C er mindre end 0,8 g pr. 100 g suspension,
- viskositeten af en 10 vægt-%'s suspension i rent vand ved 25°C er højst 100 mPa·s, og
- viskositeten af en 30 vægt-%'s suspension i polyesterpolyol ved 25°C er højst 50 mPa·s,

og således udmerker sig ved en ringere vandopløselighed og en ringere viskositet af vandige eller organiske suspensioner end kendte ammoniumpolyphosphater, hvilket medfører en bedre forarbejdighed og en bedre bestandighed mod udvaskning ved anvendelsen som brandbeskyttelsesmidler.

1096-83

Ved fremstilling af kædeformige, i det væsentlige vanduopløselige ammoniumpolyphosphater med den almene formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_{10-1000}$ ved opvarmning og vedvarende gennemblending af phosphorpentoxid og ammoniumorthophosphat i molforholdet 1:0,9 til 1:1,1 i nærværelse af ammoniak og efterfølgende flere timers varmebehandling af reaktionsproduktet ved 200-400°C i nærværelse af ammoniak, gås der frem på den måde, at phosphorpentoxid og ammoniumorthophosphat ved 50-150°C successivt,

- omsættes med ammoniak i 5-15 minutter ved et overtryk på 1-2 mbar,
- gennemblendes i 10-60 minutter ved normalt tryk under nitrogen uden ammoniaktilførsel,
- omsættes med ammoniak i 1-3 timer ved et tryk på 1-5 mbar under normalt tryk,

hvorefter reaktionsproduktet varmebehandles, idet ammoniak i alt anvendes i et stœkiometrisk overskud på højst 20 mol-%, fortrinvis højst 10 mol-%.

0

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af kædeformige, i det væsentlige vanduopløselige ammonium-polyphosphater med den almene formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_{10-1000}$ ved opvarmning og vedvarende gennemblanding af phosphorpentoxid og ammoniumorthophosphat i molforholdet 1:0,9 til 1:1,1 i nærværelse af ammoniak og efterfølgende flere timers varmebehandling af reaktionsproduktet ved $200-400^\circ\text{C}$ i nærværelse af ammoniak. Viskositeten af en suspension af det fremstillede ammoniumpolyphosphat i vand eller en polyesterpolyol skal være så ringe som muligt.

Ammoniumpolyphosphat - i det følgende betegnet APP - er blevet fremstillet storteknisk i nogen tid og anvendes fremfor alt til brandbeskyttelsesbehandling af formstoffer og påstrykningssystemer men opfylder kun ufuldkomment forbrugerkravene, især med hensyn til forarbejdelighed. Alt efter anvendelsesformålet skal vandige eller organiske suspensioner af APP have en så lav viskositet som muligt, således at de i det hele taget kan forarbejdes i de nødvendige koncentrationer. Til opnåelse af definerede brandbeskyttelsesegenskaber er det nemlig nødvendigt at have bestemte APP-indhold, og en nedsættelse af disse vil forringe brandbeskyttelsesegenskaberne tydeligt.

Desuden skal APP'et have den ringest mulige opløselighed i vand for at gøre en udvaskning fra det foreliggende system sværere, hvorved brandbeskyttelsens holdbarhed forøges.

Af de anførte grunde har det været formålet at tilvejebringe et APP med ringe opløselighed i vand og ringe viskositet af dets vandige og organiske suspensioner.

I DE-C- 23 30 174 er der allerede beskrevet en fremgangsmåde og et apparat til fremstilling af i det væsentlige vanduopløselige, kædeformige ammoniumpolyphosphater, hvorved APP og P_2O_5 omsættes i en reaktionsbeholder ved bestemt variation af blandingsorganerne med overskydende ammoniak (eksempel 1-3: 33 mol-%, eksempel 5: 56 mol-%, eksempel 6: 13 mol-% NH_3 -overskud) ved $170-350^\circ\text{C}$, fortrinsvis

0 200-270°C. Ved voksende reaktionstemperatur fås
produkter med ringere vandopløselighed. Der anføres
ganske vist intet om viskositeten af APP-suspensionerne,
men en eksperimentel efterprøvning viser uønsket høje
5 viskositetsværdier af vandige og organiske APP-suspensioner
(jfr. det efterfølgende sammenligningseksempel 4). I
DE-C- 23 30 174 er opløseligheden af en 1%'s APP-opslæm-
ning i vand ved 25°C kun tilsyneladende ekstremt ringe
(0,67-3,8 vægt-%, dvs. 6,7-38 mg opløst APP i 100 g
10 opslæmning), da disse opløseligheder måles ifølge en
ældre metode under tilsætning af ammoniumchlorid (jfr.
EP-ansøgning nr. 81 107 108.3, side 4, linie 15-17,
og eksempel 5).

Endvidere beskrives der i det ældre DK-fremlæg-
15 gelsesskrift nr. 155.588 en fremgangsmåde til fremstil-
ling af langkædet ammoniumpolyphosphat ved omsætning af
ca. ækvimolære mængder af APP og P_2O_5 under tilsætning
af 0,1-15 mol-% melamin, beregnet på P_2O_5 , ved 50-150°C
i nærværelse af overskydende ammoniak og påfølgende varme-
20 behandling af reaktionsproduktet ved 200-400°C. Ammoniak-
overskuddet beregnes til 114 mol-%. Ulempen ved denne
fremgangsmåde ligger i det yderligere behov for et konden-
sationsmiddel (melamin eller kondensationsprodukter der-
af) samt i anvendelsen af et højt ammoniakoverskud. Des-
uden er den opnåede opløselighed af en 10%'s vandig sus-
25 pension ikke fuldt tilfredsstillende da den stadig er
8-12 vægtprocent (= 0,8-1,2 g opløst APP i 100 g suspen-
sion).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig
30 ved, at phosphorpentoxid og ammoniumorthophosphat ved
50-150°C successivt

a) omsættes med ammoniak i 5-15 minutter ved et
overtryk på 1-2 mbar,

b) gennemblendes ved normalt tryk under nitrogen i
35 10-60 minutter uden ammoniaktilførsel,

c) omsættes med ammoniak i 1-3 timer ved et tryk
på 1-5 mbar under normalt tryk,

0

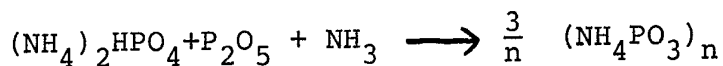
hvorefter reaktionsproduktet varmebehandles, idet ammoniak i alt anvendes i et støkiometrisk overskud på højst 20 mol-%, fortrinsvis højst 10 mol-%.

Opfindelsen angår endvidere de ved den omhandlede fremgangsmåde fremstillelige, kædeformige ammoniumpolyphosphater med den almene formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, der er ejendommelige ved, at

- a) opløseligheden af en 10 vægt-%'s suspension i rent vand ved 25°C er mindre end 0,8 g pr. 100 g suspension,
- b) viskositeten af en 10 vægt-%'s suspension i rent vand ved 25°C er højst 100 mPa·s,
- c) viskositeten af en 30 vægt-%'s suspension i polyesterpolyol ved 25°C er højst 50 Pa·s.

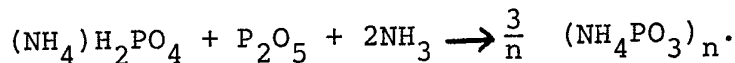
Omsætningen forløber ifølge de kendte sumligninger:

15



hhv.

20



Opfindelsen er baseret på den hidtil ikke beskrevne iagttagelse, at omsætningen af APP og P_2O_5 med gasformig ammoniak forløber i to tidsmæssigt adskilte reaktionsfaser. Ved tilførsel af ammoniak til blandingen af faste stoffer ved $50-150^\circ\text{C}$ kan begyndelsen af den første fase erkendes ved en stærk NH_3 -optagelse. Efter ca. 10 minutter falder ammoniakbehovet brat, hvormed denne del af reaktionen er afsluttet. Ved uformindsket ammoniaktilførsel optager reaktionsproduktet ammoniak ensartet, indtil der efter i alt 1-1,5 timer spontant begynder en anden stærk NH_3 -optagelse (anden reaktionsfase). Det har derved vist sig, at der kun dannes et APP med de ønskede egenskaber, når der på den ene side efter den første reaktionsfase holdes en blandings- og reaktions- og NH_3 -tilførsel på den anden side

0

indstilles så sparsomt under den anden, 1-3 timers reaktionsfase, at der i reaktionsbeholderen hersker et tryk på 1-5 mbar under normalt tryk. NH_3 -Underskuddet i denne fase forhindrer en for kraftig og hurtigt forløbende omsætning, hvorved der vil dannes produkter med uønskede egenskaber.

Det her omhandlede APP udviser både i vandig og i organisk suspension, f.eks. i en polyesterpolyol, kun en ringe viskositet. Medens der f.eks. for det ifølge DE-C- 23 30 174 fremstillede APP i 10%'s vandig suspension måles værdier på langt over 1000 mPa·s, fås der for de her omhandlede produkter viskositetsværdier på under 100 mPa·s, fortrinsvis under 50 mPa·s. En lignende opførsel iagttages også i organiske opløsningsmidler, f.eks. i en polyesterpolyol. Her reduceres viskositeten til ca. det halve i forhold til et APP ifølge DE-C- 23 30 174. En yderligere fordel ved anvendelsen af ifølge opfindelsen fremstillet APP er dets i forhold til et produkt ifølge DE-C- 23 30 174 tydeligt formindskede opløselighed i rent vand, hvilket indvirker gunstigt på produktets brandbeskyttelsesegenskaber, da muligheden for udvaskning fra systemet formindskes, og brandbeskyttelsessystemets stabilitet dermed forbedres.

pH-Værdien af en 1 vægt-%'s vandig APP-suspension skal af anvendelsestekniske grunde ligge ved 6, hvilket er tilfældet med produktet ifølge opfindelsen.

Også i økonomisk henseende er fremgangsmåden ifølge opfindelsen overlegen i forhold til fremgangsmåderne ifølge DE patentskrift nr. 23 30 174 og EP-ansøgning nr. 81 107 108.3, da hovedreaktionen i den anden, tidsmæssigt mere udstrakte fase forløber uden anvendelse af et overskud af ammoniak, hvorved det samlede NH_3 -forbrug nedsættes tydeligt.

35

0

Eksempel 1

I en reaktionsbeholder på 1 m^3 , der er forsynet med roterende blande- og ælteorganer, anbringes 360 kg P_2O_5 (2,54 kmol) og 335 kg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (2,54 kmol). Efter opvarmning til 100°C tilføres der ammoniak, idet en reguleringsautomatisk i reaktionsbeholderen opretholder et overtryk på 1-2 mbar. Under optagelse af $19 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ er den første reaktionsfase afsluttet efter 15 minutter. Derefter omrøres reaktionsblandingen i 45 minutter under nitrogenatmosfære uden tilførsel af ammoniak. Under den derpå følgende 2. reaktionsfase med en varighed på 2 timer tilledes der ved et tryk på 1-3 mbar under normalt tryk $25 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$. Derefter følger en varmebehandlingsfase med en varighed på 2 timer ved 230°C , hvor der forbruges $18 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ ved normalt tryk. Det samlede forbrug af ammoniak udgør således 62 m^3 (målt ved 0°C og 1,013 bar), hvilket svarer til et støkiometrisk overskud på 8,77 mol-%. Der fås et APP, hvis egenskaber er anført i tabellen efter eksemplerne.

20

Eksempel 2 (sammenligningseksempel)

Der gås frem som i eksempel 1, men med den forskel, at der i 2. reaktionsfase tilføres $42 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ under et overtryk på indtil 1 mbar. Efter varmebehandlingen fås et APP med højere vandopløselighed og mere ugunstig viskositetsopførsel i vandig og organisk suspension. Det samlede forbrug af NH_3 udgør 81 m^3 (målt ved 0°C og 1,013 bar), hvilket svarer til et støkiometrisk overskud på 42,1 mol-%.

30

Eksempel 3 (sammenligningseksempel)

Der gås frem som i eksempel 1, men uden 45 minutters omrøring af reaktionsblandingen under nitrogenatmosfære mellem de to reaktionsfaser. Også herved fås der et kvalitativt ringere APP.

35

0

Eksempel 4 (sammenligningseksempel ifølge DE-C- 23 30 174, eks. 1)

5

10

I en reaktionsbeholder på 1 m³, der er forsynet med roterende blande- og ælteorganer, anbringes 360 kg P₂O₅ (2,54 kmol) og 335 kg (NH₄)₂HPO₄ (2,54 kmol). Ved 265°C ledes der i løbet af 1 time 50,5 m³ NH₃ og derefter i løbet af 2 timer 25,25 m³ NH₃ til reaktionsbeholderen. Efter i alt 3 timer udtages der et krystallinsk APP, hvis egenskaber ikke er tilfredsstillende. Den i alt anvendte NH₃-mængde på 75,75 m³ (målt ved 0°C og 1,013 bar) svarer til et støkiometrisk overskud på 33 mol-%.

15

20

25

30

35

Tabel

APP ifølge eksempel:	1	2	3	4
pH-værdi i 1 vægt-%'s vandig suspension	6,1	5,5	5,8	5,6
Opløselighed ved 25°C i 10 vægt-%'s vandig suspension				
a) i % af suspenderet APP	5	17	14	23
b) i g pr. 100 g suspension	0,5	1,7	1,4	2,3
Viskositet af en 10 vægt-%'s vandig suspension (mPa·s) ved 25°C	37	380	180	1860
Viskositet af en 30 vægt-%'s suspension i adipinsyrediethylen-glycolpolyester (Pa·s) ved 25°C	39	53	50	74

0

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af kædeformede,
i det væsentlige vandopløselige ammoniumpolyphosphater
med den almene formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_{10-1000}$ ved opvarmning og
5 vedvarende gennemblanding af phosphorpentoxid og ammonium-
orthophosphat i molforholdet 1:0,9 til 1:1,1 i nærværelse
af ammoniak og efterfølgende flere timers varmebehandling
af reaktionsproduktet ved $200-400^\circ\text{C}$ i nærværelse af
ammoniak, k e n d e t e g n e t ved, at phosphorpentoxid
10 og ammoniumorthophosphat ved $50-150^\circ\text{C}$ successivt

a) omsættes med ammoniak i 5-15 minutter ved et
overtryk på 1-2 mbar,

b) gennemblandes i 10-60 minutter ved normalt tryk
under nitrogen uden ammoniaktilførsel,

15 c) omsættes med ammoniak i 1-3 timer ved et tryk
på 1-5 mbar under normalt tryk,
hvorefter reaktionsproduktet varmebehandles, idet ammoniak
i alt anvendes i et støkiometrisk overskud på højst
20 mol-%, fortrinsvis højst 10 mol-%.

20 2. Kædeformige ammoniumpolyphosphater med den almene
formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_{10-1000}$, der er fremstillet ved fremgangs-
måden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at

a) opløseligheden af en 10 vægt-%'s suspension i
rent vand ved 25°C er mindre end 0,8 g pr. 100 g suspension,

25 b) viskositeten af en 10 vægt-%'s suspension i rent
vand ved 25°C er højst 100 mPa·s,

c) viskositeten af en 30 vægt-%'s suspension i
polyesterpolyol ved 25°C er højst 50 Pa·s,

30

35