



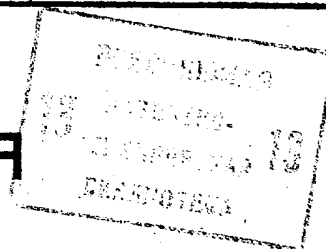
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1056892** **A**

3(51) С 01 В 21/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2893255/23-26
- (22) 12.03.80
- (31) Р 2909600.2
- (32) 12.03.79
- (33) ФРГ
- (46) 23.11.83. Бюл. № 43
- (72) Йозеф Кремер и Хайнц Харниш (ФРГ)
- (71) Хехст АГ (ФРГ)
- (53) 661.55(088.8)
- (56) 1. Van Wazer. "Phosphorus and its Compounds." Inc. New York, "Interscience Publishers", v. 1, 1970, p. 309 и 320.
2. Заявка Франции № 2307764, кл. С 02 В 21/06, 1976.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИЛ- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО НИТРИДА ФОСФОРА, включающий взаимодействие пятихлористого фосфора с аммиаком при высокой температуре с образованием галогенсодержащего нитрида фосфора и хлорида аммония, гидролиз, фильтрование и сушку, отличающийся тем, что, с целью повышения огнезащитных свойств целевого продукта путем снижения содержания в нем атомов хлора, взаимодействие пятихлористого фосфора с аммиаком ведут при 300-490°С, после чего удаляют сублимированием 7-65 вес.% образовавшегося хлорида аммония и гидролиз ведут при 40-70°С.

(19) **SU** (11) **1056892** **A**

Изобретение относится к способу получения активных гидроксил- и галогенсодержащих полимерных нитридов фосфора, в которых атомы галогена и гидроксильные группы связаны с атомами фосфора в нитридах фосфора, имеющих в пространственной сетчатой структуре.

Известен способ получения нитридов фосфора, согласно которому PCl_5 вступает во взаимодействие с аммиаком или хлоридом аммония при повышенном давлении и $150-200^\circ C$ с образованием нитрилхлорида фосфора формулы $(PNCI_2)_3$, который в результате медленного парциального гидролиза водой превращается в продукт формулы $P_3N_3Cl_4(OH)_2$. В этом соединении содержание галогена составляет 41,4 вес.%, содержание кислорода - 9,46 вес.% [1].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения нитридов фосфора общей формулы PN_x (где $x = 0,9-1,7$), согласно которому галогениды фосфора вводят во взаимодействие с избыточным аммиаком в газовой фазе предпочтительно при температуре между точкой кипения или сублимации и $200^\circ C$ и затем полученный продукт реакции подвергают последующему нагреванию в пределах температуры $950^\circ C$, до тех пор, пока из него не перестанет выделяться аммиак [2].

Недостатком известных способов является то, что получаемый продукт имеет невысокие огнезащитные свойства.

Цель изобретения - повышение огнезащитных свойств целевого продукта за счет снижения содержания в нем атомов хлора.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения активного гидроксил- и галогенсодержащего нитрида фосфора, включающим взаимодействие пятихлористого фосфора с аммиаком при $300-490^\circ C$ с образованием галогенсодержащего нитрида фосфора и хлорида аммиака, удаление сублимированием 7-65 вес.% образовавшегося хлорида аммония, гидролиз при $40-70^\circ C$, фильтрование и сушку.

У полимерного нитрида, полученного в качестве целевого продукта, атомы галогена, также как гидроксильные группы, содержатся преимуще-

ственно в составе неразветвленных, концевых боковых цепей, присоединенных к атомам фосфора в структуре полимерного нитрида фосфора, пространственные сетчатые структуры которого "сшиты" между собой поперечными связями.

Соответствующие изобретению гидроксил- и галогенсодержащие нитриды фосфора используются для обработки целлюлозных волокон с целью придания им способности препятствовать распространению пламени, особенно для придания трикотажным изделиям, т.е. очень легким тканям, устойчивости к воспламенению. Для трикотажных изделий и тканей подобного рода из целлюлозного волокна до сих пор не существовало удовлетворительной защиты от воспламенения на основе применения нитрида фосфора. Объясняется это тем, что чистый нитрид фосфора, известный как огнезащитное средство для волокон целлюлозы, оказывается пригодным к использованию лишь для обычных и тяжелых тканей.

Для проведения испытания на огнезащитные свойства намеченную для проверки пробу нитрида фосфора в тонко-измельченном состоянии нагревают на "термовесах" в атмосфере влажного воздуха при постоянно возрастающей температуре. При этом до $100^\circ C$ не происходит практически никакого изменения веса пробы. Напротив, в температурном интервале $110-190^\circ C$, в зависимости от активности нитрида фосфора, регистрируется самопроизвольный прирост веса. Начало самопроизвольного прироста веса, или же измеренная к данному моменту времени температура реакции, обозначенная как показатель RT характеризует степень активности пробы. Прирост веса обусловлен реакцией обмена нитрида фосфора с кислородом и водяными парами, содержащимися в воздухе, причем нитрид переходит в полифосфат аммония.

В отношении применимости нитридов фосфора в качестве средства для защиты легких трикотажных изделий или легких тканей из волокон регенерированной целлюлозы оказалось, что применимы лишь такие нитриды фосфора, у которых показатель RT составляет $140-180^\circ C$, предпочтительно $155-165^\circ C$. Продукты, характеризующиеся значением показателя RT , меньшим $140^\circ C$, вызывают

деструкцию ценной структуры у молекул целлюлозы. Продукты с показателем RT более 180°C следует относить к категории неактивных нитридов фосфора, которые, хотя и придают достаточную защиту от загорания обычным и тяжелым тканям, но оказываются недовлетворительными в отношении легких тканей и трикотажных изделий.

Установлена зависимость между значением показателя RT у нитридов фосфора и количеством хлорида аммония, выделяемого возгонкой из продукта реакции обмена, происходящей между хлоридом фосфора и газообразным аммиаком. Оказалось, что степень активности нитрида фосфора понижается пропорционально увеличению количества хлорида аммония, удаляемого возгонкой.

Пример 1. В потоке азота испаряли PCl_5 и вводили в охлаждаемый реактор с таким количеством газообразного NH_3 , чтобы в отработанном газе всегда можно было обнаружить свободный NH_3 . Температура, при взаимодействии равна 300°C. Последующее нагревание продукта реакции в виде сыпучего порошка происходило в бушинге в атмосфере N_2 350°C до тех пор, пока не отогнано около 7 вес.% образовавшегося хлорида аммония. После этого этот промежуточный продукт смешивали в растворителе с мешалкой с таким количеством воды и охлаждали до 40°C, что оставшийся хлорид аммония без остатка растворяется в течение 30 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывали и промывали. После сушки остатка при 100°C бесцветный конечный продукт содержал, вес.%: фосфор 37, азот 39, кислород 12 и хлор 10. Выход в расчете на фосфор составлял 90 вес.%, активность продукта и соответственно его RT - 140°C.

Легкая трикотажная ткань из целлюлозного регенеративного волокна с полученным продуктом испытана по предписанию DIN 53906, причем соответствовала без какого-либо ограничения предъявляемым требованиям.

В случае невыполнения хотя бы только одного из требований, содержащихся в предписании DIN 53906 (например, времени горения или прочности на разрыв ткани при 3 и 15-секундном ее пребывании в пламени), дается оценка "условия выполнения с ограничением".

Пример 2 (сравнительный).

Пятихлористый фосфор испаряют в потоке азота и подают в охлаждаемый реактор совместно с таким количеством газообразного аммиака, чтобы в отходящем газе всегда можно было обнаружить наличие свободного аммиака.

Температуры в газовой фазе реактора выдерживают в пределах 180-200°C за счет охлаждения. Последующее нагревание производят в обогреваемой вращающейся печи в потоке азото-водородной смеси при 700°C. Выпадающий бесцветный нитрид фосфора содержит 55 вес.% фосфора и 43 вес.% азота. Выход по отношению к фосфору составил 98 вес.%, активность продукта (RT) - 200°C. Условия по предписанию DIN 53906 выполнены лишь в ограниченной степени.

Пример 3. Поступают аналогично примеру 1, однако температура проведения реакции обмена составляет 350°C, температура повторного нагревания - 400°C и количество хлорида аммония, удаленного возгонкой, около 25 вес.%. Гидролиз проводят 40 мин при 30°C. Высушенный целевой продукт содержит, вес.%: фосфор 40, азот 41, кислород 10 и хлор 8. Выход по отношению к фосфору составил 92 вес.%, активность продукта (RT) - 155°C.

По результатам испытаний в соответствии с предписанием DIN 53906 трикотажное изделие, обработанное для задержки распространения пламени, удовлетворяет установленным требованиям без каких-либо ограничений.

Пример 4. Поступают аналогично примеру 1, однако температура проведения реакции обмена составляет 400°C, температура повторного нагревания - 450°C и количество хлорида аммония, удаленного возгонкой, - около 40 вес.%. Гидролиз производят 25 мин при 60°C. Высушенный целевой продукт содержит, вес.%: фосфор 42, азот 42, кислород 8 и хлор 4. Выход по отношению к фосфору составил 93 вес.%, активность продукта (RT) - 165°C.

По результатам испытаний в соответствии с предписанием DIN 53906 трикотажное изделие, обработанное для задержки распространения пламени, удовлетворяет установленным требованиям без каких-либо ограничений.

Пример 5. Поступают аналогично примеру 1, однако температура

проведения реакции обмена составляет 450°C, температура повторного нагревания - 490°C и количество хлорида аммония, удаленного возгонкой, - около 65 вес.%. Гидролиз производят 20 мин при 70°C. Высушенный целевой продукт содержит, вес.%: фосфор 48, азот 43, кислород 4 и хлор 2. Выход

по отношению к фосфору составил 91%, активность продукта (RT) - 180°C.

По результатам испытаний в соответствии с предписанием DIN 53906 трикотажное изделие, обработанное для задержки распространения пламени, удовлетворяет установленным требованиям без каких-либо ограничений.

Редактор Г.Безверщенко

Составитель Беренштейн
Техред О.Неце

Корректор А. Ильин

Заказ 9361/58

Тираж 471

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4