

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 841767 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **841767**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C01B 25/40
C08K 9/10**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.05.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.05.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.11.1984**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.05.1983 DE P_3316880.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 02 300 6230 Frankfurt/Main 80, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Staendeke, Horst, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Heymer, Gero, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Elsner, Georg, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

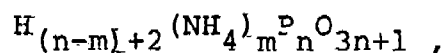
Menetelmä kosteutta kestävien jauhemaisten ammoniumpolyfosfaattien valmistamiseksi.

Förfarande för framställning av fuktbeständiga pulverformiga ammoniumfosfater.

Menetelmä kosteutta kestävien jauhemaisten ammonium-polyfosfaattien valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on menetelmä kosteutta kestävien jauhemaisten ammoniumpolyfosfaattien, joita seuraavassa nimitetään APP:ksi, valmistamiseksi mikrokapseloimalla APP-osaset kuumassa kovettuvalla, kovetetussa tilassa veteen liukenemattomalla tekohartsilla.

10 Saksalaisesta hakemusjulkaisusta DE- 29 49 537 tunnetaan osasmainen aine, joka perustuu vapaasti juokseviin, jauhemaisiin ammoniumpolyfosfaatteihin, joilla on yleinen kaava



15 jossa n on kokonaisluku, jonka keskimääräinen arvo on n. 20-800, ja suhde m/n on n. 1, palavien aineiden syttyvyyden estämiseksi, joka aine on tunnettu siitä, että se sisältää
a) n. 75-99 paino-% ammoniumpolyfosfaattia ja
b) n. 1-25 paino-% kovetettua, veteen liukenematonta
20 melamiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotetta, jolla yksittäiset ammoniumpolyfosfaattiosaset ovat päällystetyt.

 Melamiini/formaldehydi-hartsin levittäminen ammoniumpolyfosfaatti-osasille tapahtuu tällöin esimerkiksi siten, että ammoniumpolyfosfaatti ensin suspendoidaan metanoliin,
25 suspensio kuumennetaan metanolin heikkoon palautukseen ja senjälkeen suspensioon tiputetaan melamiini/formaldehydi-hartsin metanoli-/vesipitoinen liuos. Esimerkiksi 0,5-2 tunnin jälkireaktioajan jälkeen suspensio suodatetaan ja suodatusjäännöstä kuivataan typpivirrassa 100°C:ssa 150-180 minuuttia, Kuivaamisen aikana tapahtuu samanaikaisesti ammoniumpolyfosfaatti-osasille levitetyn hartsipäällysteen
30 kovettuminen.

 Kuten hakemusjulkaisusta DE 30 05 252 käy ilmi, voidaan jauhemaisten ammoniumpolyfosfaattien kosteudenkestävyyttä
35 hakemusjulkaisun DE 29 49 537 kohteeseen perustuen lisätä

myös siten, että APP-osaset varustetaan kovetetulla, veteen liukenemattomalla fenolihartsipäällysteellä. Fenolihartsien levittäminen ammoniumpolyfosfaatti-osasille voi tapahtua joko alkoholipitoisessa hartsiliuoksessa kovettamalla hartsi sekoittamalla ammoniumpolyfosfaatti/hartsi-suspensiota tai hahduttamalla suspension liuotin kuumennetussa vaivaimessa, mitä seuraa kuumakovetus, tai suihkukuivaamalla suspensio.

Ammoniumpolyfosfaatti-osasten päällystämisellä kovetetulla fenolihartsilla tai fenoli/formaldehydi-hartsilla pienenee ammoniumpolyfosfaatin liukoisuus veteen huomattavasti, mikä ilmenee edullisesti käytettäessä tällä tavalla esikäsiteltyä ammoniumpolyfosfaattia liekinestoaineena polyuretaanivaahdoissa.

Edellä kuvattujen, tunnettujen tuotteiden kosteudenkestävyys on mitta päällystetyn APP:n käyttäytymiselle veden lyhyesti vaikuttaessa 25°C:ssa vastaten kulloinkin käytettyä testimenetelmää.

Nyttemmin on todettu, että edellä mainittujen tuotteiden kosteudenkestävyys korkeimmissa lämpötiloissa, esimerkiksi 60°C:ssa, jollaisia ammoniumpolyfosfaatin joillakin käyttöalueilla saavutetaan, vähenee. ts. että APP:n veteen liukoinen osa on kymmenkertaiseen asti suurempi kuin 25°C:ssa määritetty osa. Siten syntyi pakottava tarve parantaa tämä puute ja valmistaa päällystetty ammoniumpolyfosfaatti, joka myös korotetuissa lämpötiloissa veden läsnäollessa on kosteutta kestävä, jolloin APP-osasille levitetyn päällysteen tulee mahdollisimman täydellisesti ja valmistetun tuotteen raekokojakauman tulee suurinpiirtein vastata päällystämättömän APP:n raekokojakaumaa.

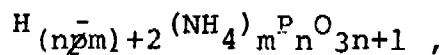
Ottamatta huomioon tunnettujen tuotteiden mainittua puutetta eivät näiden tuotteiden valmistukseen ilmoitetut työskentelytavat myöskään ole täysin tyydyttäviä.

Siten päällystetyn APP:n valmistuksessa vaivaimessa liikaantuvat vaivaimen seinät ja työkalut tahmoilla, jotka

voidaan poistaa ainoastaan mekaanisesti. Lisäksi poistettaessa liuotin APP/hartsiseoksesta kaasuvirran avulla irttoa seoksen hienorakeisia osia kaasuvirran mukaan ja täytyy tästä jälleen erottaa.

5 Lopuksi ei vaiivaimessa työskenneltäessä voida välttää, että yksittäiset rakeet paakkuuntuvat yhteen ja käsitellyn APP:n raekirjo siten muuttuu epäedullisesti. Jos APP:n paakkuuntumisen kautta agglomeroituneet osat saatetaan jälkeempään jauhattaviksi, niin syntyy jauhatustuotteeseen
10 murtopintoja, jotka tekevät mahdollisiksi vaikutuspisteitä APP:n hydrolyysille kosketuksessa veden kanssa.

Keksinnön kohteena on nyt menetelmä kosteutta kestävän, osasmaisen aineen valmistamiseksi, joka perustuu vapaasti juoksevaan, jauhemaiseen ammoniumpolyfosfaattiin, jolla on
15 yleinen kaava



jossa n on kokonaisluku, jonka keskimääräinen arvo on
20 n. 20-800, ja suhde m/n on n. 1, käsittelemällä ammoniumpolyfosfaattia ohennusaineen läsnäollessa ja sekoituksen-
alaisena lämpökovettuvalla ja kovetetussa tilassa veteen liukenemattomalla tekohartsilla, erottamalla ohennusaine ja kuivaamalla ammoniumpolyfosfaatti hartsin kovettumisen
25 aikaansaavassa lämpötilassa, joka menetelmä on tunnettu siitä, että ammoniumpolyfosfaatti, alifaattinen alkoholi, jossa on 1-4 C-atomia, ohennusaineena sekä melamiino/formaldehydi-harts tai fenoli/formaldehydi-harts, mahdollisesti
30 liuottimeen liuotettuna, mielivaltaisessa järjestyksessä pannaan aluksi paineastiaan ja sekoitetaan huoneen lämpötilassa ja ohennusaineen höyrypainetta vastaavassa paineessa 15-240 minuuttia; ja että seos jäähdytetään huoneen lämpötilaan, ohennusaine erotetaan ja saatu tuote kuivataan.

Keksinnön menetelmän eräs edullinen suoritusmuoto
35 perustuu siihen, että ammoniumpolyfosfaattia, ohennusainetta

sekä hartsikomponenttia käytetään painosuhteessa 1:1,5:0,1.

Hartsikomponenttina on osoittautunut hyväksi ensinnä melamiino/formaldehydiharts, joka kovettamattomassa tilassa on jauhe, jolloin jauheen 50-%:sen vesipitoisen liuoksen dynaaminen viskositeetti on 20 mPa · s, pH-arvo 20°C:ssa 8,8-9,8 ja tiheys 20°C:ssa 1,21-1,225 (g/ml), ja toiseksi alkoholiin liukeneva, kovettuva pehmentämätön fenoliharts (fenoli/formaldehydi-harts) tai lämpökovettu fenoliresoli. Edelleen on osoittautunut edulliseksi seosta kuumentettaessa rajoittaa lämpötila 110-130°C:seen ja kovettamisaika 30-60 minuutiksi.

Keksinnön mukainen menettelytapa osoittaa monessa suhteessa positiivisen vaikutuksensa tuotelaatuun. Siten ei päällystysprosessissa esiinny tuotteen raekirjon mainitsemisenarvoista muutosta verrattuna käytetyn ammoniumpolyfosfaatin raekirjoon. Päällystysprosessissa mahdollisesti syntyvät agglomeraatit voidaan hajottaa vähäisellä mekaanisella vaikutuksella ilman että agglomeraatti-osasille syntyy ei-toivottuja murtopintoja. Siten todettiin, että jauhamalla jälkikäsitellyt tuotteet, joiden raekokojakauma oli sama kuin käytetyn APP:n raekokojakauma, käyttäytyvät mitä niiden vesiliukoisten osien pitoisuuteen tulee, kuin ne eivät olisi ollenkaan olleet jauhatusprosessissa. Valmiin aineen keskimääräinen osaskoko on yleensä n. 0,01 - 0,05 mm. Keksinnön mukaisen työskentelytavan eräs lisäetu on siinä, että päällystetyn APP:n laatu ei riipu yksittäisten komponenttien lisäämisen järjestyksestä reaktioastiaan. Voidaan esimerkiksi menetellä myös niin, että alkoholi ja APP pannaan esin sekotusastiaan, harts, lisätään ja päällystäminen aikaansaadaan sekoittamalla ja kuumentamalla. Mutta hartsin liuos vedessä voidaan myös lisätä alkoholiin sekoituskattilassa ja vasta sitten lisätä APP. Erityisen edullinen on työskentelytapa, jossa harts, APP ja esimerkiksi vedetön metanoli sekoitetaan sekoituskattilassa, minkä jälkeen päällystäminen

ja päällysteen kovettaminen tapahtuu kuumentamalla. Tämä työskentelytapa takaa käytetyn ja suodatuksessa talteen-
 otetun metanolin moninkertaisen käytön ilman energiaa
 kuluttavaa tislamista, joka myös erityisesti vaikeutuu
 5 siitä, että hartsin tietyt liukoiset osat peittävät tislau-
 slaitteen lämmönvaihtopinnat ja tekevät siten tislau-
 slaitteiston kalliin jaksottaisen puhdistamisen välttä-
 mättömäksi.

Keksinnön menetelmän mukaisesti valmistettu tuote
 10 sopii polyuretaanien tai polyuretaani-vaahtojen liekin-
 kestäviksi tekemiseen, jolloin liekin estoaineen pitoisuus
 polyuretaanivaahdossa on n. 5-50 paino-%, laskettuna
 polyuretaanin polyolikomponentin määrästä. Keksinnön mukaisen
 tuotteen eräs toinen käyttömuoto on käyttö selluloosapi-
 15 toisen aineksen, kuten paperilaatujen, pahvien, kartonkien
 jne. sekä aaltopahvien sekundaari-tuotteina liekinkestä-
 väksi tekemiseksi, jolloin liekinestoaineen määrä on n.
 5-30 paino-%, laskettuna kuivasta kuituaineksesta.

Keksinnön mukaista menetelmää sekä kulloistenkin mene-
 20 telmätuotteiden ominaisuuksia valaistaan lähemmin seuraa-
 vissa esimerkeissä. Menetelmän toteuttamista varten käytet-
 tiin kaupallisesti saatavia lähtötuotteita. Yksityiskoh-
 taisesti tällöin ovat kysymyksessä seuraavat tuotteet:

1. ^(R)Exolit 422, Hoechst AG, Frankfurt/Main

25 Kysymyksessä on hienorakeinen, veteen vaikeasti liukoi-
 nen ammoniumpolyfosfaatti, jolla on kaava $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, jossa
 on n. 700. APP:n osaskoko on $> 99 \% < 45 /u$.

2. ^(R)Madurit MW 390, Cassella Aktiengesellschaft,
 Frankfurt/Main

30 Tuote on kovettamattomassa tilassa jauhemainen mela-
 miini-formaldehydihartsi, jonka 50-paino-%:sen vesipitoisen
 liuoksen dynaaminen viskositeetti on 20 mPa . s, pH-arvo 20°C:ssa
 8,8-9,8 ja tiheys 20°C:ssa 1,21-1,225 (g/ml).

Keksinnön mukaista työskentelytapaa valaistaan seu-
 35 raavin esimerkein.

Esimerkki 1

300 litran sekoitussäiliössä sekoitettiin 200 l metanolia, 100 kg APP sekä 10 kg melamiinihartsia huoneen lämpötilassa suspensioksi. Sekoitussäiliö suljettiin sitten ja sisältö kuumennettiin 120°C:seen. Tällöin asettui säiliöön n. 6 baarin paine. Reaktorin sisällön annettiin olla yksi tunti tässä lämpötilassa, jäähdytettiin sen jälkeen ja laskettiin imusuodattimelle. Metanoli imusuodatettiin ja koottiin uudelleenkäyttöä varten. Päällystetty APP kuivattiin imemällä läpi lämmitettyä typpeä. Kuivan tuotteen paino oli 108 kg. Tuotteen muut ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 2

100 kg APP lietettiin 200 l.:aan metanolia sekoituskattilassa. Sitten lisättiin liuos, jossa oli 10 kg melamiinihartsia 10 kg:ssa lämmintä vettä (40°C). Sekoituskattila suljettiin, lämpötila nostettiin 120°C:seen ja lämpötila ylläpidettiin 1 tunti. Muut toimenpiteet tapahtuivat yhdenmukaisesti esimerkin 1 kanssa.

20 Menetelmätuotteen saanto oli 109 kg. Tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa I.

Esimerkki 3

100 kg APP lietettiin vesi-metanoli-seokseen, joka sisälsi 36 l vettä ja 164 l metanolia, sekoituskattilassa. Sitten lisättiin 10 kg kiinteätä melamiinihartsia. Jatko-

menettely on yhdenmukainen esimerkin 1 kanssa.

Saanto: 108 kg

Menetelmätuotteen ominaisuudet; ks. taulukko I.

Esimerkki 4

30 Esimerkin 2 mukaisesti saatu tuote jauhettiin Pallmannmyllyllä, Jauhetun tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa I.

Esimerkit 5-10

35 Meneteltiin kulloinkin yhdenmukaisesti esimerkin 1 kanssa, jolloin käytetyt ainemäärät esimerkissä 5 vastasivat esimerkin 1 ainemääriä. Esimerkistä 6 alkaen käytettiin

esimerkin 5 mukaisesti talteenotettu metanoli uudelleen, jolloin tuotteen kuivaamisesta aiheutuneet metanoli-häviöt (n. 30 l) täydennettiin tuoreella metanolilla.

Käytetyn hartsin määrä pienennettiin 8 kg:aan. Jokaisen panoksen jälkeen metanolin vesipitoisuus ja kuiva-ainepitoisuus tutkittiin. Saadut arvot on esitetty taulukossa II. Esimerkkin 5-10 mukaisen päällystetyn tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa III.

Taulukko I

Esimerkki	Tuoteominaisuudet		
	Raekoko	Veteen liukenevia osia 25°C:ssa	Veteen liukenevia osia 60°C:ssa
1	96 % <75 μ	0,9 paino-%	1,8 paino-%
2	98 % <75 μ	0,5 "	2,0 "
3	99 % <75 μ	1,0 "	2,1 "
4	99 % <45 μ	0,7 "	1,8 "

Taulukko II

Esimerkki	Metanolin vesipitoisuus	Metanolin kuiva-ainepitoisuus
5	2,2 paino-%	2,4 paino-%
6	4,5 "	2,6 "
7	6,6 "	2,1 "
8	9,0 "	2,3 "
9	11,2 "	2,5 "
10	13,0 "	2,9 "

Taulukko III

Esimerkki	Tuoteominaisuudet		
	Raekoko	Veteen liukenevia osia 25°C:ssa	Veteen liukenevia osia 60°C:ssa
5	99 % <150 μ	0,3 paino-%	1,8 paino-%
6	99 % <150 μ	0,35 "	1,9 "
7	96 % <150 μ	0,32 "	1,4 "
8	98 % <150 μ	0,7 "	3,2 "
9	97 % <150 μ	0,7 "	2,4 "
10	99 % <150 μ	0,6 "	2,3 "

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hydrolyysistabiilin, osasmaisen aineen valmistamiseksi, joka perustuu vapaasti juoksevaan, jauhe-
5 maiseen ammoniumpolyfosfaattiin, jolla on yleinen kaava



jossa n on kokonaisluku, jonka keskimääräinen arvo on n.
10 20-800, ja suhde m/n on n. 1, käsittelemällä ammoniumpolyfosfaattia, ohennusaineen läsnäollessa ja sekoittaen, lämpökovettuvalla ja kovetetussa tilassa veteen liukenemattomalla tekohartsilla, erottamalla ohennusaine ja kuivaamalla ammoniumpolyfosfaatti tekohartsin kovettumisen aikaansaavassa lämpötilassa, t u n n e t t u siitä, että osasmainen
15 ammoniumpolyfosfaatti, alifaattinen alkoholi, jossa on 1-4 C-atomia, ja joka on läsnä ohennusaineena, sekä melamiini/formaldehydi-harts tai fenoli/formaldehydi-harts pannaan mielivaltaisessa järjestyksessä paineastiaan ja ne
20 sekoitetaan huoneen lämpötilassa perusteellisesti suspensioksi; suspensio kuumennetaan lämpötilaan n. 80 - n. 180°C; seoksen annetaan olla tässä lämpötilassa ja ohennusaineen höyrypainetta vastaavassa paineessa 15-240 minuuttia; seos jäähdytetään huoneen lämpötilaan, alkoholi erotetaan seok-
25 sesta ja saatu tuote kuivataan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammoniumpolyfosfaattia, ohennusainetta ja hartsikomponenttia käytetään painosuhteessa 1:1,5:0,1.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että melamiini/formaldehydi-harts on kovettamattomassa tilassa jauhe, jonka 50-%:isen vesipitoisen liuoksen dynaaminen viskositeetti on 20 mPa.s, pH-arvo 20°C:ssa 8,8-9,8 ja tiheys 20°C:ssa 1,21-1,225 (g/ml).

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
35 t u n n e t t u siitä, että harts on alkoholiin liukeneva, kovettava, pehmittämätön fenoliharts (fenoli/formaldehydi-harts) tai lämpökovettava fenoliharts.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että seos kuumennetaan 110°C - 130°C :n
lämpötilaan.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n -
5 n e t t u siitä, että kovettamisaika on 30-60 minuuttia.

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että valmiin aineen keskimääräinen osas-
koko on n. 0,01-0,05 mm.

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukaisella menetelmällä
10 valmistetun aineen käyttö polyuretaanien tai polyuretaani-
vaahtojen liekinkestäviksi tekemiseksi, jolloin aineen pi-
toisuus polyuretaani-vaahdossa on n. 5-50 paino-%, lasket-
tuna polyuretaanin polyolikomponentin määrästä.

9. Patenttivaatimusten 1-7 mukaisella menetelmällä
15 valmistetun aineen käyttö selluloosapitoisen aineksen, ku-
ten paperilaatujen, pahvien, kartonkien jne. sekä aaltopah-
vien liekinkestäviksi tekemiseksi, määrissä n. 5-30 paino-%,
laskettuna kuivasta kuituaineesta.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

BP B1-33.361 (C08K8(10)); B1-35.034 (C08K9(10))

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

20.2.89

Peter J. Bayk

Allekirjoitus