



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253712

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 B 25/28

- (22) Přihlášeno 04 05 84  
(21) PV 3304-84  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 07 05 83  
(P 33 16 880.6) Německá spolková republika  
(40) Zveřejněno 14 05 87  
(45) Vydáno 15 07 88

- (72) Autor vynálezu ELSNER GEORG dr., HÜRTH, STAENDEKE HORST dr., LOHMAR,  
HEYMER GERO dr., ERFSTADT, (NSR)  
(73) Majitel patentu HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M (NSR)

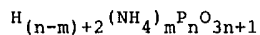
## (54) Způsob výroby zapouzdřeného práškovitého polyfosforečnanu amonného

Způsob výroby zapouzdřeného práškovitého polyfosforečnanu amonného obecného vzorce

$$H_{(n-m)+2} (NH_4)_m P_n O_{3n+1}$$
  
ve kterém  $n$  znamená celé číslo s průměrnou hodnotou od 20 do 800, a poměr  $m$  ku  $n$  je roven 1, který má výhodně střední velikost částic 0,01 až 0,05 mm, volně tekoucího a stálého vůči hydrolýze, uvedením do styku uvedeného polyfosforečnanu amonného v přítomnosti ředidla a za míchání se syntetickou pryskyřicí tvrditelnou za tepla a ve vytvrzeném stavu nerozpustnou ve vodě, oddělením ředidla a vysušením polyfosforečnanu amonného při teplotě způsobující vytvrzení syntetické pryskyřice, vyznačující se tím, že se uvedou do styku polyfosforečnan amonný, alifatické alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku jako ředidlo a melamin-formaldehydová nebo fenolformaldehydová pryskyřice, popřípadě rozpuštěná v rozpouštědle, načež se tyto složky intenzivně promísí při teplotě okolí, potom se směs zahřívá na teplotu 80 až 180 °C a ponechá se k vytvrzení pryskyřičné složky při této teplotě a při tlaku, který odpovídá tlaku par ředidla, po dobu 15 až 240 minut, načež se ochladí na teplotu okolí. Zapouzdřený práškovitý polyfosforečnan amonný se používá k nehořlavé úpravě polyurethanů, jakož i k nehořlavé úpravě materiálu obsahujícího celulosu.

Vynález se týká způsobu výroby práškovitých polyfosforečnanů amonných stálých vůči hydrolyze zapouzdřením částic polyfosforečnanu amonného do syntetické pryskyřice tvrditelné za tepla a ve vytvrzeném stavu nerozpustné ve vodě. Vyráběné produkty slouží především k nehořlavé úpravě různých materiálů, jako polyurethanů popřípadě pěnových polyurethanů.

Z DE-OS 29 49 537 je znám práškovitý prostředek na bázi volně tekoucích, práškovitých polyfosforečnanů amonných obecného vzorce



ve kterém

n znamená celé číslo s průměrnou hodnotou od 20 do 800, a poměr

m ku n je roven 1, sloužící k zamezení hořlavosti hořlavých látek a sestávající ze 75 až 99 % hmotnosti uvedeného polyfosforečnanu amonného a 1 až 25 % hmotnosti vytvrzeného polykondenzačního produktu melaminu a formaldehydu, který je nerozpustný ve vodě, a který obaluje jednotlivé částice polyfosforečnanu amonného.

Nanášení melaminformaldehydové pryskyřice na částice polyfosforečnanu amonného podle uvedeného patentového spisu se provádí například tak, že se nejdříve suspenduje polyfosforečnan amonný v methanolu, suspenze se zahřívá až k mírnému varu methanolu pod zpětným chladičem a potom se do suspenze přikapává methanolicke-vodný roztok melaminformaldehydové pryskyřice. Po uplynutí doby například 0,5 až 2 hodiny se suspenze zfiltruje a zbytek na filtru se vysouší v proudu dusíku při teplotě 100 °C po dobu 150 až 180 minut. Během vysoušení dochází současně k vytvrzování pryskyřičnatého povlaku na částicích polyfosforečnanu amonného.

Jak dále vyplývá z DE-OS 30 05 252, může se odolnost práškovitých polyfosforečnanů amonných vůči hydrolyze zlepšit také tím, že se částice polyfosforečnanu amonného opatří vytvrzené fenolové pryskyřice, která je nerozpustná ve vodě. Nanášení fenolové pryskyřice na částice polyfosforečnanu amonného se může provádět buď v alkoholickém roztoku pryskyřice vytvrzením pryskyřice za míchání suspenze polyfosforečnanu amonného a pryskyřice nebo odpažením rozpouštědla ze suspenze ve vyhřátém hnětači a následujícím vytvrzením za tepla nebo sušením suspenze rozprašováním.

Obalením částic polyfosforečnanu amonného vytvrzenou fenolovou popřípadě fenolformaldehydovou pryskyřicí se rozpustnost polyfosforečnanu amonného ve vodě značně sníží, což příznivě působí při použití takto předem upraveného polyfosforečnanu amonného jako ochranné látky proti ohni u polyurethanových pěn.

Měřítkem pro chování zapouzdřeného polyfosforečnanu amonného při krátkém působení vody je v souhlase s použitou metodou testu stálost vůči hydrolyze shora popsaných známých produktů.

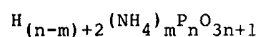
Nyní bylo zjištěno, že stálost vůči hydrolyze shora uvedených produktů klesá při vyšších teplotách, například při 60 °C, kterých se dosahuje při některých aplikacích polyfosforečnanu amonného, přičemž rozpustný podíl polyfosforečnanu amonného ve vodě je až desetinásobně vyšší než podíl, který byl zjištěn při teplotě 25 °C. Je tedy snaha odstranit tento nedostatek a vyrobit zapouzdřený polyfosforečnan amonný, který by byl i při zvýšených teplotách v přítomnosti vody odolný vůči hydrolyze, přičemž by povlak nanášený na částice polyfosforečnanu amonného neměl pokud možno nepříznivě ovlivňovat granulometrické složení zapouzdřovaného polyfosforečnanu a zapouzdřený polyfosforečnan by měl mít v co největší míře stejné vlastnosti jako polyfosforečnan amonný bez povlaku.

Navíc nejsou pracovní postupy popsané pro výrobu těchto produktů zcela uspokojivé.

Tak se při výrobě zapouzdřeného polyfosforečnanu amonného v hnětacím stroji znečišťují stěny a součásti hnětacího stroje vrstvami, které se mohou odstraňovat pouze mechanicky. Kromě toho se při odstraňování rozpouštědla ze směsi polyfosforečnanu amonného a pryskyřice proudem plynu současně strhávají jemné podíly směsi a ty se potom musí z uvedeného proudu znovu oddělovat.

Konečně se při práci v hnětacím stroji nedá zamezit tomu, aby se jednotlivá zrna nespékala a tím se nevýhodně měnila distribuce částic zapouzdřeného polyfosforečnanu amonného. Jestliže se podíl polyfosforečnanu amonného aglomerované spékáním dodatečně rozemílají, pak dochází u rozemletého produktu ke vzniku trhlin v pouzdrech, která pak umožňují hydrolyzu polyfosforečnanu amonného ve styku s vodou.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby zapouzdřeného práškovitého polyfosforečnanu amonného obecného vzorce



ve kterém

n znamená celé číslo s průměrnou hodnotou do 20 do 800, a poměr

m ku n je roven 1, který má výhodně střední velikost částic 0,01 až 0,05 mm, volně tekoucího a stálého vůči hydrolyze, uvedením do styku uvedeného polyfosforečnanu amonného v přítomnosti ředidla a za míchání se syntetickou pryskyřicí tvrditelnou za tepla a ve vytvrzeném stavu nerozpustnou ve vodě, oddělením ředidla při teplotě způsobující vytvrzení syntetické pryskyřice, jehož podstata spočívá v tom, že se uvedou do styku polyfosforečnan amonný, alifatické alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku jako ředidlo a melaminformaldehydová nebo fenolformaldehydová pryskyřice, popřípadě rozpouštěná v rozpouštědle, načež se tyto složky intenzívně promísí při teplotě okolí, potom se směs zahřívá na teplotu 80 až 180 °C a ponechá se k vytvrzení pryskyřičné složky při této teplotě a při tlaku, který odpovídá tlaku par ředidla, po dobu 15 až 240 minut, načež se ochladí na teplotu okolí.

S výhodou se polyfosforečnan amonný, ředidlo, a pryskyřice používají v hmotnostním poměru 1:1,5:0,1.

Jako pryskyřice se s výhodou používá jednak melaminoformaldehydová pryskyřice, která je v nevytvrzeném stavu práškovitá, přičemž 50% vodný roztok tohoto prášku má dynamickou viskozitu 20 mPa . s, hodnotu pH při 20 °C 8,8 až 9,8 a specifickou hmotnost při teplotě 20 °C 1,21 až 1,225 g/cm<sup>3</sup> a jednak v alkoholu rozpustné, tvrditelné, změkčené fenolformaldehydové pryskyřice.

S výhodou se směs zahřívá na teplotu 110 až 130 °C po dobu 30 až 60 minut.

Způsob podle vynálezu se projevuje pozitivně na kvalitě vyráběného produktu v různých směrech. Tak nedochází při zapouzdření k významější změně velikosti částic produktu ve srovnání s velikostí částic použitého polyfosforečnanu amonného. Aglomeráty, které popřípadě při zapouzdřování vznikají, se mohou rozmělnit mírným mechanickým působením, aniž by přitom vznikaly nežádoucí trhliny v pouzdrech. Tak bylo zjištěno, že produkty takto upravené mletím, jejichž granulometrické složení je shodné s granulometrickým složením použitého polyfosforečnanu amonného, se chovají, pokud jde o obsah podílů rozpustných ve vodě, stejně jako kdyby nebyly podrobeny mletí. Hotový zapouzdřený polyfosforečnan amonný má s výhodou střední velikost částic 0,01 až 0,05 mm.

Další výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že kvalita zapouzdřeného polyfosforečnanu amonného není závislá na pořadí přidávání jednotlivých složek do reakční nádoby. Tak je možno postupovat například tak, že se do nádoby opatřené míchadlem předloží alkohol a polyfosforečnan amonný, potom se přidá pryskyřice a za míchání a za zahřívání dochází k vytvoření povlaku. Je však také možné přidávat do kotle opatřené míchadlem roztok pryskyřice ve vodě k alkoholu a teprve potom přidat polyfosforečnan amonný.

Zvláště výhodný je takový pracovní postup, při kterém se pryskyřice, polyfosforečnan amonný a například bezvodý metanol smísí v kotli opatřené míchadlem, načež dochází k vytváření a vytvrzování povlakové vrstvy zahříváním. Tento pracovní postup umožňuje několika-násobné použití používaného a filtrací opětovně získávaného metanolu bez destilace, která je energeticky nákladná a která je zejména ztížena také tím, že určité podíly pryskyřice, které jsou rozpustné a usazují se na plochách výměníku destilačního zařízení a vyžadují pak nákladné periodické čištění destilační aparatury.

Produkt vyrobený postupem podle vynálezu je vhodný k nehořlavé úpravě polyurethanů popřípadě polyurethanových pěn, přičemž obsah prostředku proti ohni v polyurethanové pěně činí asi 5 až 50 % hmotnosti, vztaženo na množství polyolové složky polyurethanu. Další formou aplikace produktu podle vynálezu je použití k nehořlavé úpravě materiálů obsahujících celulosu, jako různých druhů papírů, lepenek, kartonů apod., jakož i vlnitých lepenek jako sekundárních produktů, přičemž množství prostředku k ochraně proti ohni v tomto případě asi 5 až 30 % hmotnosti vztaženo na suchou vlákninu.

Způsob podle vynálezu, jakož i vlastnosti vyráběných produktů se blíže objasňují v následujících příkladech, přičemž se používá výchozích látek, které jsou běžné na trhu; jedná se o Exolit 422 (což je jemně zrnitý, ve vodě obtížně rozpustný polyfosforečnan amonný vzorce  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , kde n znamená přibližně 700. Velikost jeho částic je z více než 99 % menší než  $45\text{ }\mu\text{m}$ ) a

Madurit MW 390 (tento produkt je v nevytvrzeném stavu tvořen práškovitou melaminformaldehydovou pryskyřicí, přičemž hmotnostně 50% vodný roztok této pryskyřice má dynamickou viskozitu 20 mPa.s, vodný roztok pryskyřice má hodnotu pH při 20 °C 8,8 až 9,8 a hustotu při 20 °C 1,21 až 1,225 g/cm<sup>3</sup>).

#### P ř í k l a d 1

V nádobě opatřené míchadlem o obsahu 300 litrů se smísí 200 litrů metanolu, 100 kg polyfosforečnanu amonného a 10 kg melaminformaldehydové pryskyřice při teplotě okolí, přičemž se získá suspenze. Nádoba opatřená míchadlem se potom uzavře a obsah se zahřívá na teplotu 120 °C. Potom se tlak v nádobě zvýší asi na 0,6 MPa. Obsah reaktoru se ponechá 1 hodinu při uvedené teplotě, potom se ochladí a vypustí se na odsávací nuč. Methanol se odsaje a shromažďuje se po další použití. Zapouzdřený polyfosforečnan amonný se vysuší proudem zahřátého dusíku, který se nasává do nuče. Vysušený produkt má hmotnost 108 kg. Ostatní vlastnosti produktu jsou uvedeny v tabulce I.

#### P ř í k l a d 2

V kotli opatřené míchadlem se suspenduje 100 kg polyfosforečnanu amonného ve 200 litrech metanolu. Potom se přidá roztok 10 kg melaminformaldehydové pryskyřice v 10 kg teplé vody (40 °C). Kotel opatřený míchadlem se uzavře, teplota se zvýší na 120 °C a tato teplota se udržuje po dobu 1 hodiny. Další opatření se provádějí analogicky jako v příkladu 1. Výtěžek reakčního produktu činí 109 kg. Vlastnosti produktu jsou uvedeny v tabulce I.

## P ř í k l a d 3

100 kg polyfosforečnanu amonného se suspenduje ve směsi vody a metanolu, která sestává z 36 litrů vody a 164 litrů metanolu, v kotli opatřeném míchadlem. Potom se přidá 10 kg pevné melaminformaldehydové pryskyřice. Další postup je analogický jako v příkladu 1. Výtěžek činí 108 kg. Vlastnosti reakčního produktu jsou uvedeny v tabulce I.

## P ř í k l a d 4

Produkt získaný podle příkladu 2 se rozemele na Pailmannově mlýnu. Vlastnosti rozemletého produktu jsou uvedeny v tabulce I.

## P ř í k l a d y 5 až 10

Postupuje se vždy analogicky jako v příkladu 1, přičemž v příkladu 5 odpovídá použité množství látek množství z příkladu 1. Od příkladu 6 se znovu používá metanolu, který byl získán při postupu podle příkladu 5, přičemž ztráty metanolu, ke kterým dochází v důsledku vysoušení produktu (asi 30 litrů) se doplňují čerstvým metanolem. Množství použité pryskyřice se sníží na 8 kg. Po každé násadě se zjišťuje obsah vody a obsah pevné látky v metanolu. Získané hodnoty jsou shrnuty v tabulce II. Vlastnosti produktu opatřeného vrstvou vyrobeného podle příkladů 5 až 10 jsou shrnuty v tabulce III.

## T a b u l k a I

| Příklad | Vlastnosti produktu |                                                     |                                                     |
|---------|---------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|         | velikost částic     | rozpustné podíly ve vodě při 25 °C<br>(% hmotnosti) | rozpustné podíly ve vodě při 60 °C<br>(% hmotnosti) |
| 1       | 96 % < 75 μm        | 0,9                                                 | 1,8                                                 |
| 2       | 98 % < 75 μm        | 0,5                                                 | 2,0                                                 |
| 3       | 99 % < 75 μm        | 1,0                                                 | 2,1                                                 |
| 4       | 99 % < 45 μm        | 0,7                                                 | 1,8                                                 |

## T a b u l k a II

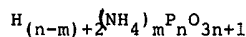
| Příklad | Obsah vody v metanolu<br>(% hmotnosti) | Obsah pevné látky v metanolu<br>(% hmotnosti) |
|---------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 5       | 2,2                                    | 2,4                                           |
| 6       | 4,5                                    | 2,6                                           |
| 7       | 6,6                                    | 2,1                                           |
| 8       | 9,0                                    | 2,8                                           |
| 9       | 11,2                                   | 2,5                                           |
| 10      | 13,0                                   | 2,9                                           |

## T a b u l k a III

| Příklad | Vlastnosti produktu |                                                             |                                                             |  |
|---------|---------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--|
|         | velikost částic     | rozpustné po-<br>díly ve vodě<br>při 25 °C<br>(% hmotnosti) | rozpustné po-<br>díly ve vodě<br>při 60 °C<br>(% hmotnosti) |  |
| 5       | 99 % <150 μm        | 0,3                                                         | 1,8                                                         |  |
| 6       | 99 % <150 μm        | 0,35                                                        | 1,9                                                         |  |
| 7       | 96 % <150 μm        | 0,32                                                        | 1,4                                                         |  |
| 8       | 98 % <150 μm        | 0,7                                                         | 3,2                                                         |  |
| 9       | 97 % <150 μm        | 0,7                                                         | 2,4                                                         |  |
| 10      | 99 % <150 μm        | 0,6                                                         | 2,3                                                         |  |

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby zapouzdřeného práškovitého polyfosforečnanu amonného obecného vzorce



ve kterém

n znamená celé číslo s průměrnou hodnotou od 20 do 800, a poměr

m ku n je roven 1, který má výhodně střední velikost částic 0,01 až 0,05 mm, volně tekoucího a stálého vůči hydrolýze, uvedením do styku uvedeného polyfosforečnanu amonného v přítomnosti ředidla a za míchání se syntetickou pryskyřicí tvrditelnou za tepla a ve vytvrzeném stavu nerozpustnou ve vodě, oddělením ředidla a vysušením polyfosforečnanu amonného při teplotě způsobující vytvrzení syntetické pryskyřice, vyznačující se tím, že se uvedou do styku polyfosforečnan amonný, alifatické alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku jako ředidlo a melaminformaldehydová nebo fenolformaldehydová pryskyřice, popřípadě rozpouštěná v rozpouštědle, načež se tyto složky intensivně promísí při teplotě okolí, potom se směs zahřívá na teplotu 80 až 180 °C a ponechá se k vytvrzení pryskyřičné složky při této teplotě a při tlaku, který odpovídá tlaku par ředidla, po dobu 15 až 240 minut, načež se ochladí na teplotu okolí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polyfosforečnan amonný, ředidlo a pryskyřice používají v hmotnostním poměru 1:1,5:0,1.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že melaminformaldehydová pryskyřice je v nevytvrzeném stavu práškem, jehož 50% vodný roztok má dynamickou viskozitu 20 mPa.s, hodnotu pH při 20 °C 8,8 až 9,8 a hustotu při 20 °C 1,21 až 1,225 g/cm<sup>3</sup>.

4. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že fenolformaldehydovou pryskyřicí je v alkoholu rozpustná, tvrditelná, neměkčená nebo teplem tvrditelná fenolformaldehydová pryskyřice.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se směs zahřívá na teplotu 110 až 130 °C.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že doba vytvrzování činí 30 až 60 minut.