

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247386 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443237**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.24 BUP 26/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.23 WUP 25/2025**

(51) MKP:

C09K 21/04 (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)

C09K 21/00 (2006.01)

A62D 1/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO INNOWACYJNO
WDROŻENIOWE DELTA SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Dolsk, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KAJETAN PYRZYŃSKI, Melpin, PL
RYSZARD KOZŁOWSKI, Poznań, PL
AGNIESZKA MICHALSKA, Śrem, PL
MAŁGORZATA MUZYCZEK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marek Passowicz, Poznań, PL

(54) Tytuł:

Przeciwoogniowy preparat zawieszinowy i sposób jego otrzymywania

PL 247386 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest przeciwogniowy preparat zawieszinowy, zapobiegający powstawaniu i/lub rozprzestrzenianiu się pożarów, przeznaczony między innymi do zabezpieczania przeciwpożarowego lasów, łąk, pól, śmietników i składowisk zużytych opon, a także do dodatkowej ochrony dróg leśnych, a zwłaszcza przeciwpożarowych leśnych pasów ochronnych, których zadaniem jest odizolowanie i zabezpieczenie drzewostanu podczas pożaru lasu. Ponadto przedmiotem wynalazku jest także sposób otrzymywania przeciwogniowego preparatu zawieszinowego.

Pożary lasów są jednym z najpoważniejszych zagrożeń ekologicznych. Niszczące działanie ognia obejmuje cały ekosystem, wpływa zarówno na drzewostan, runo leśne, glebę wraz z mikroorganizmami, jak i na zwierzęta. Akcje ratownicze, prowadzone zwykle w ekstremalnych warunkach, wymagają dużego zaangażowania potencjału ludzkiego i sprzętu gaśniczego. Duże kompleksy leśne, parki krajobrazowe, często leżą w pobliżu miast i osiedli, dla których są zielonymi płucami. Płonące lasy bardzo szybko stają się zagrożeniem dla ludności miast i zakładów przemysłowych znajdujących się w ich pobliżu.

Do gaszenia pożarów podpowierzchniowych torfowisk i murszu konieczne jest użycie środków zwilżających, które dzięki swym właściwościom o wiele łatwiej i szybciej niż woda przenikają do miejsc objętych ogniem. W 2007 r. w CNBOP w ramach projektu badawczo rozwojowego „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju”, finansowanego ze środków MNiSW rozpoczęto badania nad opracowaniem kompozycji środka zwilżającego do gaszenia lasów i torfowisk.

Aktualnie w większości krajów Świata, zwłaszcza w USA, do zwalczania trudnych pożarów, stosuje się piany przeciwpożarowe oparte na związkach polifluoroalkilowych (PFAS)*, które okazały się zagrożeniem dla środowiska i znajdują się aktualnie w wodzie pitnej**, a nawet w mleku**.

* C&EN, Katherine Bourzac, PFAS exposure linked to liver cancer risk, August 16, 2022

** C&EN, Robin Meadows, How wildfires can contaminate drinking water, June 6, 2022, p. 16–18,

C&EN, Katherine Bourzac, Monitoring water quality after wildfires, November 28, 2018

Znany jest z polskiej publikacji patentowej nr **PL 202869 B1** sposób wytwarzania związków interkalacyjnych krzemianów warstwowych o zwiększonej objętości rozszerzania i/lub o modyfikowanej Onset Temperature przez wtrącenie związków interkalacyjnych w porowate rodzime krzemiany warstwowe, zwłaszcza rodzimy wermikulit, wytwarzane nim związki interkalacyjne krzemianów warstwowych i ich zastosowanie jako materiału przeciwogniowego, który może być użyty jako przeciwogniowy dodatek ochrony przeciwpożarowej i/lub w postaci spienionej jako dodatek do wytwarzania materiałów ochrony przeciwpożarowej, a także do wytwarzania odpornych na wysoką temperaturę płyt izolacyjnych i/lub tłumiących oraz uszczelnień, zwłaszcza ognioodpornych uszczelnień przepustów i innych otworów w ścianach, podłogach i/lub sufitach budynków. Porowaty wermikulit i inne spienialne związki krzemianów warstwowych wyróżniają się odpornością na wysoką temperaturę, dobrymi właściwościami izolacyjno-uszczelniającymi i znajdują zastosowanie przede wszystkim jako materiały opakowaniowe i adsorpcyjne. Ponadto, jako przeciwogniowe dodatki do wyrobów ochrony przeciwpożarowej, mają one, dzięki swej niepalności, bardzo duże zalety w porównaniu ze znanymi dodatkami z porowatego grafitu.

Istotą preparatu według wynalazku jest jego następujący skład:

od **65–82%** wag. wody [H_2O],

od **16,4–19,9%** wag. szkła wodnego sodowego [$Na_2O \cdot nSiO_2$],

od **0,1–4%** wag. diwodorofosforanu amonowego I-zasadowego (MAP) [$NH_4H_2PO_4$],

od **0,1–2,4%** wag. wodorofosforanu diamonowego II zasadowego (DAP) [$(NH_4)_2HPO_4$],

od **0,1–1,6%** wag. kwasu borowego [H_3BO_3],

od **0,08–2,4%** wag. siarczanu [$(NH_4)_2SO_4$] lub sulfonianu amonowego [NH_4SO_3],

od **0,1–1,6%** wag. mocznika [$CO(NH_2)_2$],

od **0,01–0,64%** wag. niejonowego środka powierzchniowo czynnego.

Korzystnym jest, gdy preparat zawiera dodatkowo od 1,09–3,82% wag. wodorotlenku glinu [$Al(OH)_3$].

Istota sposobu otrzymywania preparatu określonego powyżej według wynalazku jest następująca: w pierwszej kolejności wytwarza się półprodukt „A” według następującej procedury: miesza się

kwasy borowe $[H_3BO_3]$ z diwodorooortofosforanem amonu $[NH_4H_2PO_4]$ i przy ciągłym ich mieszaniu dodaje się wodorofosforanu diamonu $[(NH_4)_2HPO_4]$ oraz siarczanu lub sulfonianu amonowego, mieszając ciągle zawartość 5 minut, po czym dodaje się środek powierzchniowo czynny, nadal mieszając przez kolejne 5 min, następnie dodaje się, jako ostatni ze składników, mocznik $[CO(NH_2)_2]$, a po jego dodaniu miesza się jeszcze uzyskany półprodukt „A”, maksymalnie do 10 minut, po czym prowadzi się polikondensację wytworzonego półproduktu „A” ze szkłem sodowym $[Na_2O \cdot nSiO_2]$.

Korzystnym jest, gdy polikondensację półproduktu „A” ze szkłem sodowym $[Na_2O \cdot nSiO_2]$ przeprowadza się w zbiorniku wyposażonym w dozownik i mieszadło szybkoobrotowe według następującego porządku: po wprowadzeniu do zbiornika 70 cz. obj. szkła wodnego R-145 uruchamia się szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne i małymi porcjami dozuje się 30 cz. obj. 20% półproduktu „A”, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 20–60°C, w czasie 40–90 minut, w zależności od temperatury substratów – im wyższa temperatura procesu, tym krótszy czas jego trwania.

Korzystnym jest także, gdy uzyskany preparat przeciwogniowy wzbogaca się domieszką od 1,09–3,82% wag. wodorotlenku glinu $[Al(OH)_3]$.

Preparat według wynalazku jest produktem reakcji polikondensacji roztworów fosforanów amonowych, mocznika z krzemianami, przy zdolności mocznika do tworzenia tzw. klatratowych wiązań. Produkt ten jest tani i przyjazny dla środowiska.

Preparat jest ekologicznym, biodegradowalnym i bardzo skutecznym produktem do doraźnego tworzenia pasów ochronnych przed rozprzestrzenianiem się ognia. Stanowi on barierę ochronną. W przypadku, kiedy nie ma dostępu do wody, może być samodzielnie użyty do gaszenia źródła ognia. Środek ten jest ekologiczny, nieszkodliwy i po kontakcie z ziemią stanowi odżywkę (nawóz) dla roślin. Po spryskaniu obiektów lignocelulozowych, preparat okleja je i wytwarza trwałą barierę hamującą rozprzestrzenianie się ognia i pożaru (drzewa, trawy, zboża), z wytworzonego kwasu krzemowego „in statu nascendi” i lepkiego kwasu krzemowego oklejając palne cząstki lignocelulozowe.

W pomieszczeniach zamkniętych, preparat może być wykorzystywany do zabezpieczania przeciwogniowego drewna i materiałów drewnopochodnych. Szczególnie zalecany do stodół, szop drewnianych, itp. obiektów budowlanych. Zaleca się go również do stosowania na wysypiskach śmieci, składowiskach opon, gdyż jest to środek tani i nieszkodliwy, i nadzwyczaj skuteczny.

Istota syntezy „in statu nascendi” produktu polega na tym, że powstaje on w reakcji polikondensacji roztworów fosforanów amonowych, mocznika (ułatwienie tworzenia połączeń klatratowych) z krzemianami, w rezultacie dając kwas krzemowy. Jest to lepka opalizująca ciecz, łatwo oklejająca materiały lignocelulozowe. Jak wyżej wspomniano, większość wykorzystanych substancji produktu stanowi odżywkę dla roślin, i nie powoduje szkodliwości preparatu w kontakcie z ziemią i środowiskiem, a wprowadzony do gleby stanowi środek nawozowy.

PRZYKŁADY:

Przykład 1

- Woda	75 kg	(81,98% wag.)
- Szkło wodne sodowe	15 kg	(16,40% wag.)
- Mocznik	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Amonu diwodorofosforan I-zasadowy (MAP)	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Diamonu wodorofosforan II zasadowy (DAP)	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Kwas borowy	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Siarczan amonu	0,08 kg	(0,087% wag.)
- Niejonowy środek powierzchniowo czynny	0,01 kg	(0,01% wag.)
- Wodorotlenek glinu $[Al(OH)_3]$	1,0 kg	(1,09% wag.)
=====		
	91,49 kg	(100% wag.)

Przykład 2

- Woda	85,0 kg	(64,98% wag.)
- Szkło wodne sodowe	25,0 kg	(19,11% wag.)
- Mocznik	2,0 kg	(1,53% wag.)
- Amonu diwodorofosforan I-zasadowy (MAP)	5,0 kg	(3,82% wag.)
- Diamonu wodorofosforan II zasadowy (DAP)	3,0 kg	(2,29% wag.)
- Kwas borowy	2,0 kg	(1,53% wag.)
- Siarczan amonu	3,0 kg	(2,29% wag.)
- Niejonowy środek powierzchniowo czynny	0,8 kg	(0,61% wag.)
- Wodorotlenek glinu $[Al(OH)_3]$	5,0 kg	(3,82% wag.)
=====		
		130,80 kg (100% wag.)

Przykład 3

- Woda	75 kg	(82,88% wag.)
- Szkło wodne sodowe	15 kg	(16,58% wag.)
- Mocznik	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Amonu diwodorofosforan I-zasadowy (MAP)	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Diamonu wodorofosforan II zasadowy (DAP)	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Kwas borowy	0,1 kg	(0,11% wag.)
- Sulfonian amonu	0,08 kg	(0,09% wag.)
- Niejonowy środek powierzchniowo czynny	0,01 kg	(0,01% wag.)
=====		
		90,49 kg (100% wag.)

Przykład 4

- Woda	85 kg	(67,57% wag.)
- Szkło wodne sodowe	25 kg	(19,87% wag.)
- Mocznik	2 kg	(1,59% wag.)
- Amonu diwodorofosforan I-zasadowy (MAP)	5 kg	(3,97% wag.)
- Diamonu wodorofosforan II zasadowy (DAP)	3 kg	(2,38% wag.)
- Kwas borowy	2 kg	(1,59% wag.)
- Sulfonian amonu	3 kg	(2,38% wag.)
- Niejonowy środek powierzchniowo czynny	0,8 kg	(0,64% wag.)
=====		
		125,80 kg (100% wag.)

Proces wytwarzania produktu polega na wymieszaniu (ujednorodnieniu) w odpowiednich proporcjach poszczególnych składników (przykłady 1–4), uzyskując półprodukt „A”, który miesza się z pozostałą częścią surowców.

Przy pomocy mieszalnika, w pierwszej kolejności miesza się kwas borowy z diwodoroortofosforanem amonu i przy ciągłym ich mieszaniu dodaje się wodorofosforan diamonu, siarczan/sulfonian amonu, mieszając zawartość 5 minut. Następnie dodaje się środek powierzchniowo czynny, utrzymując mieszanie przez kolejne 5 min. Jako ostatni ze składników wprowadza się mocznik, zachowując czas mieszania soli od chwili wprowadzenia mocznika maksymalnie 10 minut.

Wytwarzanie produktu finalnego produktu

Do wyprodukowania produktu stosuje się 20% roztwór wodny półproduktu „A” i szkło wodne sodowe w następującej proporcji: szkło wodne sodowe R-145 – 70 cz. obj.

20% roztwór wodny półproduktu A – 30 cz. obj.

Przygotowanie 20% roztworu wodnego półproduktu „A”

1 cz. wag. półproduktu A rozpuszcza się w 4 cz. ciepłej wody. Im wyższa temperatura wody, tym szybciej rozpuszcza się środek. Wodę odmierza się objętościowo biorąc 1 dm³ zamiast 1 kg. Po dokładnym wymieszaniu i rozpuszczeniu się soli, jednorodny roztwór gotowy jest do dalszego zastosowania.

Proces wytwarzania gotowego produktu

Proces polikondensacji przygotowanego 20% roztworu wodnego półproduktu „A” ze szkłem wodnym sodowym R-145 odbywa się w zbiorniku wyposażonym w mieszadło szybkoobrotowe (300 obr./min). Zbiornik ten zaopatrzony jest w instalację umożliwiającą dozowanie roztworu półproduktu „A”.

Do zbiornika doprowadza się 70 cz. obj. szkła wodnego R-145, uruchamia się mieszadło mechaniczne i małymi porcjami dodaje się, poprzez otwarcie zaworu spustowego dozownika, 30 cz. obj. 20% półproduktu „A”. Proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 20–60°C i w zależności od temperatury substratów zachodzi w czasie 40–90 minut. Im wyższa temperatura procesu, tym krótszy czas jego trwania. Po wytworzeniu produkt ma konsystencję lepkiej, opalizującej cieczy, która przy niższych temperaturach gęstnieje. Produkt może być rozcieńczany wodą.

Przeciwogniowy preparat według wynalazku ma konsystencję lepkiego roztworu, łatwo przylegającego do cząstek lignocelulozowych, zaś w momencie kontaktu z ogniem wytwarza pęczniejącą, izolacyjną barierę krzemiankową, która jest niepalna, a także jest doskonałym izolatorem termicznym.

Środek przeznaczony jest do gaszenia pożarów pól, łąk, lasów, składowisk opon i innych śmieci, zaś w porównaniu do stosowanych proszkowych środków gaśniczych charakteryzuje się aktywnością nawozową.

Należy podkreślić, że środek jest zupełnie nieszkodliwy dla środowiska, a w kontakcie z glebą i roślinami stanowi pożywkę dla bakterii, grzybów i roślin. Po zaistniałym pożarze, pozostałe cząstki są obojętne dla środowiska, nie stanowią zagrożenia jak dotychczas używane środki oparte na PFAS (polifluoroalkil).

Zastrzeżenia patentowe

1. Przeciwogniowy preparat zawiesinowy, zawierający między innymi sole kwasu krzemowego, fosforany amonu, mocznik oraz kwas borowy, **znamienny tym**, że ma następujący skład:
od 65–82% wag. wody [H₂O],
od 16,4–19,9% wag. szkła wodnego sodowego [Na₂O · nSiO₂],
od 0,1–4% wag. diwodorofosforanu amonowego I-zasadowego (MAP) [NH₄H₂PO₄],
od 0,1–2,4% wag. wodorofosforanu diamonowego II zasadowego (DAP) [(NH₄)₂HPO₄],
od 0,1–1,6% wag. kwasu borowego [H₃BO₃],
od 0,08–2,4% wag. siarczanu [(NH₄)₂SO₄] lub sulfonianu amonowego [NH₄SO₃],
od 0,1–1,6% wag. mocznika [CO(NH₂)₂],
od 0,01–0,64% wag. niejonowego środka powierzchniowo czynnego.
2. Przeciwogniowy preparat według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo od 1,09–3,82% wag. wodorotlenku glinu [Al(OH)₃].
3. Sposób otrzymywania przeciwogniowego preparatu zawiesinowego, zawierającego sole kwasu krzemowego, fosforany amonu, mocznik oraz kwas borowy, określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności wytwarza się półprodukt „A” według następującej procedury: miesza się kwas borowy [H₃BO₃] z diwodoroortofosforanem amonu [NH₄H₂PO₄] i przy ciągłym ich mieszaniu dodaje się wodorofosforanu diamonu [(NH₄)₂HPO₄] oraz siarczanu lub sulfonianu amonowego, mieszając ciągle zawartość 5 minut, po czym dodaje się środek powierzchniowo czynny, nadal mieszając przez kolejne 5 min, następnie dodaje się, jako ostatni ze składników, mocznik [CO(NH₂)₂], a po jego dodaniu miesza się jeszcze uzyskany półprodukt „A”, maksymalnie do 10 minut, po czym prowadzi się polikondensację wytworzonego półproduktu „A” ze szkłem sodowym [Na₂O · nSiO₂].

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że polikondensację półproduktu „A” ze szkłem sodowym $[\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2]$ przeprowadza się w zbiorniku wyposażonym w dozownik i mieszadło szybkoobrotowe według następującego porządku: po wprowadzeniu do zbiornika 70 cz. obj. szkła wodnego R-145 uruchamia się szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne i małymi porcjami dozuje się 30 cz. obj. 20% półproduktu „A”, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 20–60°C, w czasie 40–90 minut, w zależności od temperatury substratów – im wyższa temperatura procesu, tym krótszy czas jego trwania.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że uzyskany preparat przeciwogniowy wzbogaca się domieszką od **1,09–3,82%** wag. wodorotlenku glinu $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.