



УКРАЇНА

(19) UA (11) 56582 (13) A

(51) 7 C07D309/38,D21H21/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АНТИПІРЕНУ

1

2

(21) 2002076216

(22) 25 07 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Ганієв Рашид Ганієвич, Білкун Дмитро Григорович, Білошицький Микола Васильович, Попков Віктор Іванович

(73) Ганієв Рашид Ганієвич, Білкун Дмитро Григорович, Білошицький Микола Васильович, Попков Віктор Іванович

(57) Спосіб одержання антипірену на основі фосфор- і азотовмісних сполук, який відрізняється

тим, що з метою спрощення способу, забезпечення високої розчинності і підвищення вогнезахисної здатності продукту, як фосфор- і азотовмісна сполука використовується продукт конденсації ортофосфорної кислоти й сечовини, яка одержується при співвідношенні азот/фосфор від 1,6 до 3,2 і вмісті води не більше 15 %, при циклічній зміні температури від 110°C до 120°C і навпаки і тривалості, яка визначається досягненням рН не менше 6,0

Винахід відноситься до галузі одержання вогнезахисних просочувальних складів, а саме до способу одержання фосфор- і азотовмісного антипірену, який використовується для вогнезахисної обробки дерев'яних будівельних конструкцій, а також для надання негорючості целюлозовмісним матеріалам в текстильній і целюлозопаперовій промисловості

Відомо використання фосфатів сечовини [1] для вогнезахисту целюлозних тканин і одержання фосфоромісних катіонітів на основі гідроксильованих полімерів, таких як полівініловий спирт, крохмаль, целюлоза. Фосфат сечовини  $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  (17,7% N і 44,9%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) одержують за температури 110°C із сечовини і ортофосфорної кислоти у вигляді білих кристалів. Розчинність у воді за температури 46°C становить 202 г/л, 1%-вий водний розчин має значення рН  $\approx 1,68$

Незважаючи на застосування фосфату сечовини в вогнезахисній обробці целюлозних тканин, для обробки дерев'яних будівельних конструкцій, через кислотну реакцію, фосфат сечовини непридатний. Фосфат сечовини при нагріванні розкладається до ортофосфорної кислоти, яка виявляє сильну руйнівну дію на деревне волокно. Крім того, не забезпечуються оптимальні умови для каталітичної депдратації целюлозовмісного матеріалу в деревному волокні.

Відомий спосіб одержання антипірену на поверхні [2] целюлозовмісного матеріалу шляхом

обробки вихідного матеріалу складом на основі ортофосфорної кислоти і азотовмісної сполуки (сечовини, діциандiamіду, меламіну і т.п.). Згідно з даним способом вихідний матеріал (тканина) обробляють водним розчином сечовини і ортофосфорної кислоти і підлягають термообробці при температурі 150°C і вище протягом декількох хвилин. В процесі термообробки відбуваються складні хімічні перетворення, що приводить до утворення на поверхні тканини нерозчинного продукту взаємодії ортофосфорної кислоти і сечовини і частково, до хімічного приєднання фосфору до макромолекул целюлози.

Однак даний спосіб зв'язаний з необхідністю проведення термообробки матеріалу, що захищається, що значно знижує його фізико-хімічні характеристики, а в деяких випадках (в разі обробки дерев'яних будівельних конструкцій) проведення такої обробки вимагає застосування спеціального обладнання. Для одержання нерозчинного продукту взаємодії ортофосфорної кислоти і сечовини, згідно даного способу, остання береться у надлишку, так як необхідно утворення трицансечовини, яка утворюється при взаємодії з метафосфорною кислотою (утворюється при нагріванні системи вище 130°C).

Необхідно відмітити, що характер реакцій, які протікають в даній системі, може привести до одержання продукту (антипірену) який не забезпечує вогнезахисту матеріалу, який обробляється.

Відомий також спосіб одержання продукту на

(13) A  
56582 (11)  
UA (19)

основі поліфосфатів амонію (16% N і 61%  $P_2O_5$ ) і сечовини [3]. Одержують його реакцією в розтопі за середньої температури 193°C. Необхідно відмітити, що якщо реакцію між ортофосфорною (або поліфосфорною) кислотою і сечовиною проводити при співвідношенні 1 моль кислоти на 2 моль сечовини, то утворюється поліфосфат амонію і ціанурова кислота. Ці сполуки погано розчиняються у воді і тому не можуть бути використані як вогнезахисні просочувальні складки при обробці дерев'яних будівельних конструкцій.

Відомий також спосіб [4] згідно якому антипірен отримують на поверхні тканини, що обробляється. Як антипірен в даному способі виступає продукт взаємодії ортофосфорної кислоти і сечовини, який утворюється при нагріванні в середовищі органічних розчинників типу ксилол, толуол, етилбензол. Необхідно відмітити, що реакційна здатність і будова продукту реакції визначаються ступенем конденсації фосфорної кислоти, яка береться для взаємодії з сечовиною. Коефіцієнт реакції, який являє собою відношення вмісту фосфору в обробленому матеріалі (тканині) після її промивання водою до вихідного вмісту, збільшується з 0,29 (для 71,5%  $P_2O_5$ ) до 0,67 (для 75%  $P_2O_5$ ) з наступним збільшенням до 0,73 (для 82,2%  $P_2O_5$ ). Реакційна здатність фосфорних кислот збільшується зі збільшенням ступеня конденсації.

Даний спосіб одержання антипірену на поверхні матеріалу, що обробляється, пов'язаний з застосуванням органічних розчинників, що вимагає застосування спеціального обладнання, а використання органічних розчинників створює пожежну небезпеку, погіршує екологічну обстановку і ускладнює технологію нанесення і обробку дерев'яних будівельних конструкцій з метою надання їм вогнезахисту. Крім того, вогнезахисні властивості цього антипірену залежать від ступеня конденсації ортофосфорної кислоти, тобто від вмісту  $P_2O_5$ . Розрахований вміст  $P_2O_5$  в кислотах наступний, %

ортофосфорна кислота $H_3O_4$	72,4
пірофосфорна кислота $H_4P_2O_7$	79,4
триполіфосфорна кислота $H_5P_3O_{10}$	82,5
тетраполіфосфорна кислота $H_6P_4O_{13}$	84,0

Із наведених даних слідує, що для досягнення вмісту 82,5%  $P_2O_5$  в продукт конденсації, згідно даного способу, необхідно утворення аніонів триполіфосфорної кислоти, що вимагає тривалої конденсації за високої температури.

На даний час ні один із відомих антипіренів на основі неорганічних солей, які містять в якості робочих елементів фосфор і азот, не забезпечують високий ступінь вогнезахисту деревини целюлозовмісних матеріалів. Тому, для досягнення кінцевого результату (високого ступеня вогнезахисту) використовують багатокомпонентні складки, такі як ДСА-1 (ТУ У 13672801 002-99), МС (ТУ У 00020876 001-99) і інші.

Найбільш ефективним антипіреном, із відомих, для поверхневої обробки деревини в даний час є склад ДСА-1 на основі діамоніфосфату, сульфату амонію, поверхнево-активної речовини (ПАР) - змочувача і захисного засобу "Гембар" - антисептика (полігексаметиленгуанідін фосфату), який вимагає складної технології підготовки і нанесен-

ня, а саме

багатокомпонентність системи,

приготування антипірену шляхом розчинення сухих компонентів, що може привести у випадку невірної дозування, до одержання складу, який не буде забезпечувати вогнезахист об'єктів,

низький вміст активної речовини в розчині (< 30%),

висока витрата складу для досягнення необхідного ступеня вогнезахисту (поглинання деревиною 1250г/м 30%-вого розчину антипірену та 400г/м 20%-вого розчину Гембару)

Необхідно відмітити, що в даному вогнезахисному просочувальному складі ДСА-1 в якості основних робочих елементів, які забезпечують вогнезахист, використовуються азот і фосфор у вигляді діамоніфосфату,

Із відомих аналогів найбільш близьким за технічною сутністю і за досягаємим ефектом є діамоніфосфат, як антипірен для целюлозовмісних матеріалів і деревини [5]. Відомо, що фосфорвмісні сполуки, зокрема діамоніфосфат, ефективні як на стадії полум'яного горіння, так і на стадії горіння твердого залишку.

Спосіб одержання діамоніфосфату описаний в [6]. Сутність процесу одержання технічного діамоніфосфату заключається в нейтралізації ортофосфорної кислоти аміаком до одержання моноамоніфосфату (рН ~ 3,5 - 4,0), а потім упарений розчин фосфату амонію поступає в систему сатураторів, де проходить дальша нейтралізація аміаком до рН біля 8. Після досягнення необхідного значення рН пульпа поступає на кристалізацію і центрифугування. Потім маса поступає в сушильний барабан де проходить сушка топочними газами до вологості (0,1 - 0,3)%. Висушена маса поступає на подрібнення і розсів. Технологічний процес одержання діамоніфосфату багатостадійний, вимагає застосування спеціального обладнання.

Фосфорвмісні антипірени діють на початкових стадіях процесу горіння, попереджуючи розігрівання, визиваючи дегідратацію целюлозовмісного матеріалу і пришвидшуючи його коксування і тому являються найбільш ефективними в зоні піролізу.

В основу способу, що пропонується, поставлена задача синтезу фосфор- і азотвмісного антипірену, який має високий ступінь вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів. У винаході, що пропонується, дана задача вирішується шляхом синтезу антипірену при проведенні реакції поліконденсації ортофосфорної кислоти та сечовини при мінімальному вмісті води в початковій стадії процесу (до 15%) і при співвідношенні азоту до фосфору від 1 до 3.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у відомому способі одержання антипірену (діамоніфосфату) в якості основних компонентів для синтезу використовують ортофосфорну кислоту та аміак і проводять реакцію нейтралізації, а згідно з способом, що пропонується, в якості основних компонентів використовують ортофосфорну кислоту і сечовину і проводять реакцію поліконденсації. У відповідності зі способом, що пропонується, антипіреном являється продукт поліконденсації

ортофосфорної кислоти і сечовини. Поліконденсацію ортофосфорної кислоти з сечовиною проводять при співвідношенні робочих елементів N / P (азот/фосфор) від 1,6 до 3,2, що забезпечує одержання високореакційних форм амідфосфатів і забезпечує фосфоразотний синергізм. Поліконденсацію проводять при циклічній зміні температури від 110°C до 120°C і назад, до досягнення значення pH 6,0 - 7,0.

Продукт конденсації ортофосфорної кислоти і сечовини після досягнення необхідної величини значення pH розбавляють водою до заданого вмісту основної речовини в готовому продукті в межах від 35% до 50%.

Таке використання способу, що пропонується, дозволяє спростити технологію (синтез продукту проводиться в одному апараті) і одержати продукт з високим вмістом основної речовини, виключає багатоконтентність, підвищує вогнезахисні (вогнестійкі) властивості оброблених матеріалів (об'єктів) і знижує витрату антипірену на одиницю площі, що обробляється. Високі вогнезахисні властивості продукту, що одержується способом, що пропонується, забезпечує фосфор-азотний синергізм в присутності аміного азоту, який обумовлює утворення у процесі терморозкладу вогнезахисних целюлозовмісних матеріалів фосфораміду - найбільш ефективного агента. В способі, що пропонується, при одержанні антипірену забезпечується утворення фосфор-азотних зв'язків, а також наявність рухливого водню біля атому азоту, що забезпечує високу ступінь вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів.

Крім того, даний антипірен має певну термостабільність, яка дозволяє, щоб його вогнезахисна дія проявлялась при температурі, яка не перевищує температуру деструкції целюлозовмісних матеріалів (в т.ч. деревини), тобто не вище 250°C. Ця важлива властивість антипірену, що синтезується за даним способом, відрізняє його від діамоніфосфату, який використовується в якості основного антипірену в прототипі, який при 70°C втрачає аміак і перетворюється в моноамоніфосфат [6].

У способі, що пропонується, одержання антипірену із ортофосфорної кислоти і карбаміду проводять при оптимальному співвідношенні робочих елементів N / P (азот/фосфор) від 1,6 до 3,2.

Проведення конденсації ортофосфорної кислоти і сечовини при вище вказаних співвідношеннях і умовах дозволяє одержати антипірен, який при пожежі вступає в хімічну реакцію з речовиною деревини і початковими продуктами її розкладу і таким чином зменшує вихід смолоподібних продуктів і газів, а також зменшує втрату маси при горінні твердого залишку. Оптимальна кислотність (pH) антипірену, що пропонується, допомагає при його розкладі протіканню процесів конденсації і рекомбінації макромолекул деревини, зменшує вихід легких органічних продуктів, які відповідають за полум'яне горіння і збільшують масову частку твердого залишку.

Синтез антипірену проводили таким шляхом: вихідну ортофосфорну кислоту в необхідній кількості (для забезпечення оптимального співвідношення робочих елементів N/P (азот/фосфор) від 1,6 до 3,2 заливали в реактор і нагрівали до 60°C.

Після цього в реактор завантажували розраховану кількість сечовини, суміш нагрівали до заданої температури. Конденсацію ортофосфорної кислоти і сечовини проводили при зміні температури від 110°C до 120°C і назад, кількість циклів повторювалась поки не досягали необхідне значення pH. Потім суміш в реакторі охолоджували до температури 60°C і додавали до неї розраховану кількість води, щоб вміст основної речовини був 50%.

Оцінку водозахисних властивостей готового продукту проводили за стандартною методикою ГОСТ 16363-98 "Средства защитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств".

Винахід, що пропонується, пояснюється наступними прикладами.

**Приклад 1.** В лабораторний реактор заливали 200см<sup>3</sup> концентрованої ортофосфорної кислоти густиною 1,698г/см<sup>3</sup>, (концентрація кислоти 85%, вміст води 15%) і нагрівали до температури 60°C. Потім в нагрітий розчин ортофосфорної кислоти засипали 170г сечовини (концентрація за основною речовиною 98%). Одержану суміш перемішували до повного розчинення сечовини, після чого проводили нагрів суміші до температури 120°C з наступним охолодженням до 110°C. Потім суміш знову нагрівали до температури 120°C і охолоджували до 110°C. Кількість циклів зміни температури - 3. Після досягнення значення pH = 6,5 проводили охолодження реакційної маси до 60°C і в охолоджену масу при перемішуванні вливали 500см<sup>3</sup> води. Концентрація основної речовини в готовому продукті становить 50%. Тривалість конденсації для досягнення pH = 6,5 складає 56 хвилин.

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,
масова частка основної речовини	50%,
густина	1,23г/см <sup>3</sup> ,
значення pH 2%-вого водного розчину	6,5,
співвідношення N / P (азот / фосфор)	1,6,
вогнезахисна здатність - втрата маси зразка	

деревини при вогневих випробуваннях в разі поглинання деревиною від 450г/м до 800г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (12 - 15)%.

**Приклад 2.** Виконується аналогічно прикладу 1, крім того, що співвідношення N / P (азот / фосфор) складає 2,4. Для синтезу взято ортофосфорної кислоти 200см<sup>3</sup>, сечовини 254г, а води для приготування готового продукту 593см<sup>3</sup>. Тривалість конденсації для досягнення значення pH = 6,6 складає 32хв.

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,
масова частка основної речовини	50%,
густина	1,25г/см <sup>3</sup> ,
значення pH 2%-вого водного розчину	6,6,
співвідношення N / P (азот / фосфор)	2,4,
вогнезахисна здатність - втрата маси зразка	

деревини при вогневих випробуваннях в разі по-

глинання деревиною від 450г/м<sup>2</sup> до 600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (10 - 13)%

Приклад 3 Виконується аналогічно прикладу 1, крім того, що співвідношення N / P (азот / фосфор) становить 3,2 Для синтезу взято ортофосфорної кислоти 200см<sup>3</sup>, сечовини 339г, а води для приготування готового продукту 700см<sup>3</sup> Тривалість конденсації для досягнення значення pH = 6,8 складає 15хв

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,

масова частка основної речовини	50%,
густина	1,25г/см <sup>3</sup> ,
pH 2%-вого водного розчину	6,8,
співвідношення N / P (азот / фосфор)	3,2,

вогнезахисна здатність - втрата маси зразка деревини при вогневих випробуваннях в разі поглинання деревиною від 450г/м<sup>2</sup> до 600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (12 - 15)%

Приклад 4 Виконується аналогічно прикладу 1, крім того, що співвідношення N / P (азот / фосфор) становить 3,4 Для синтезу взято ортофосфорної кислоти 200см<sup>3</sup>, сечовини 360г, а води для приготування готового продукту 744см<sup>3</sup> Тривалість конденсації для досягнення значення pH = 6,8 складає 14хв

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,

масова частка основної речовини	50%,
густина	1,25г/см <sup>3</sup> ,
pH 2%-вого водного розчину	6,8,
співвідношення N / P (азот / фосфор)	3,4,

вогнезахисна здатність, втрата маси зразка деревини при вогневих випробуваннях в разі поглинання деревиною від 450г/м<sup>2</sup> до 600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (15 - 18)%

Приклад 5 В лабораторний реактор заливали 200см<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти з концентрацією 75% (вміст води 25%) і нагрівали до температури 60°C Потім в нагрітий розчин ортофосфорної кислоти засипали 170 г сечовини (концентрація за основною речовиною 98%) Одержану суміш перемішували до повного розчинення сечовини, після чого проводили нагрів суміші до температури 120°C з наступним охолодженням до 110°C Кількість циклів зміни температури - 3 Потім суміш знову нагрівали до температури 120°C і охолоджували до 110°C Після досягнення значення pH 6,5 проводили охолодження реакційної маси до 60°C і в охолоджену масу при перемішуванні вливали 500см<sup>3</sup> води Концентрація основної речовини в готовому продукті становить 50% Тривалість конденсації для досягнення 6,5 складає 95 хвилин

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,

масова частка основної речовини	50%,
густина	1,23г/см <sup>3</sup> ,
pH 2%-вого водного розчину	6,5,

співвідношення N / P (азот / фосфор)

1,6,

вогнезахисна здатність - втрата маси зразка деревини при вогневих випробуваннях в разі поглинання деревиною від 450г/м<sup>2</sup> до 600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (12 - 16)%

Приклад 6 В лабораторний реактор заливали 200см<sup>3</sup> концентрованої ортофосфорної кислоти густиною 1,698г/см<sup>3</sup>, (концентрація кислоти 85%, вміст води 15%) і нагрівали до температури 60°C Потім в нагрітий розчин ортофосфорної кислоти засипали 170г сечовини (концентрація за основною речовиною 98%) Одержану суміш перемішували до повного розчинення сечовини, після чого проводили нагрів суміші до температури 110°C з наступним охолодженням до 105°C Потім суміш знову нагрівали до температури 110°C і охолоджували до 105°C Кількість циклів зміни температури - 3 Після досягнення значення pH = 6,5 проводили охолодження реакційної маси до 60°C і в охолоджену масу при перемішуванні вливали 500см<sup>3</sup> води Концентрація основної речовини в готовому продукті становить 50% Тривалість конденсації для досягнення pH = 6,3 складає 106 хвилин

Показники якості готового продукту	
зовнішній вигляд	прозорий розчин,

масова частка основної речовини	50%,
густина	1,23г/см <sup>3</sup> ,
pH 2%-вого водного розчину	6,3,
співвідношення N / P (азот / фосфор)	1,6,

вогнезахисна здатність - втрата маси зразка деревини становить при вогневих випробуваннях в разі поглинання деревиною від 450г/м<sup>2</sup> до 600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину становить (12 - 16)%

Наведені приклади підтверджують, що антипірен, який одержується способом, який пропонується, переважає відомий вогнезахисними властивостями

Витрата антипірену (за сухою речовиною) на ім поверхні деревини становить (225 - 300)г, в той час як витрата антипірену (за сухою речовиною) за прототипом становить 375г/м<sup>2</sup> плюс 80 г/м<sup>2</sup> Гембару

Були проведені вогневі випробування зразків деревини, яка поглинула різну кількість солей антипірену з співвідношенням N / P = 2,4 При поглинанні ~ 160г/м<sup>2</sup> солей (320г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину) втрата маси зразків деревини при вогневих випробуваннях становить (20 ± 1)%, при поглинанні ~ 225г/м<sup>2</sup> солей (450г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину) втрата маси зразків антипірену становить (13 ± 1)%, при поглинанні ~ 300г/м<sup>2</sup> солей (600г/м<sup>2</sup> 50%-вого розчину) втрата маси зразків становить (10 ± 1)%

[1] Гефтер Е Л Фосфорорганические мономеры и полимеры М, 1960 286с

[2] Термостойкие и негорючие волокна Под ред А А Конкина, М, Изд "Химия", 1978

[3] Рабинович Г Л Технология мочевины и удобрений на ее основе ч 2 и 3 М 1971 76с

[4] Патент Японии №42080, МПК D06, Асикура И, Кейносука У Метод придания негорючести целлюлозным волокном Оубл 24 10 72

[5] Химическая энциклопедия под ред

И Л Кнунянц, т Л, М 1988г

Справочник М Изд "Химия", 1982г 400с

[6] В Н Кочетов Фосфорсодержащие удобрения