



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 25/023

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 337 918 7	(22)	16.02.90	(44)	18.07.91
(31)	P3905039.4	(32)	18.02.89	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Staendeke, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Thümmeler, Ursus, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73)	Hoechst AG, Frankfurt (Main), DE

(54) Phlegmatisierter roter Phosphor und Verfahren zu seiner Herstellung

(55) Phosphor, Herstellung, phlegmatisiert, pulverförmig, gut rieselfähig; Phlegmatisierungsmittel Polyurethan
(57) Die Erfindung betrifft phlegmatisierten, pulverförmigen, gut rieselfähigen, roten Phosphor, der aus 95 bis 99,95 Masseanteilen in % rotem Phosphor einer Teilchengröße bis zu 2 mm und 0,05 bis 5 Masseanteilen in % Polyurethan als Phlegmatisierungsmittel besteht und Verfahren zu seiner Herstellung. Dieser rote Phosphor wird hergestellt, indem man in eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor mit einer Teilchengröße bis zu 2 mm nach Einstellen eines pH-Wertes von 5 bis 9 eine wäßrige Polyurethan-Dispersion einträgt, derart, daß auf 95 bis 99,95 Masseanteile in % roten Phosphor 5 bis 0,05 Masseanteile in % Polyurethan fallen, worauf man das Gemisch während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt und schließlich den phlegmatisierten roten Phosphor nach der Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.

Patentansprüche:

1. Phlegmatisierter, pulverförmiger, gut rieselfähiger roter Phosphor, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus 95 bis 99,95 Massenanteile in % rotem Phosphor einer Teilchengröße bis zu 2 mm und 0,05 bis 5 Massenanteile in % Polyurethan als Phlegmatisierungsmittel besteht.
2. Phlegmatisierter roter Phosphor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polyurethan-Anteil als Phlegmatisierungsmittel 0,5 bis 1,5 Massenanteile in % beträgt.
3. Phlegmatisierter roter Phosphor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der rote Phosphor eine Teilchengröße von 0,0001 mm bis 0,5 mm besitzt.
4. Phlegmatisierter roter Phosphor nach mindestens einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Phlegmatisierungsmittel ein Polyester-Polyurethan ist.
5. Verfahren zur Herstellung von phlegmatisiertem, gut rieselfähigem, pulverförmigem, rotem Phosphor, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in eine wäßrige Suspension des roten Phosphors mit einer Teilchengröße bis zu 2 mm nach Einstellen eines pH-Wertes von 5 bis 9 eine wäßrige Polyurethan-Dispersion einträgt, derart, daß auf 95 bis 99,95 Massenanteile in % roten Phosphor 5 bis 0,05 Massenanteile in % Polyurethan fallen, worauf man das Gemisch während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt und schließlich den phlegmatisierten roten Phosphor nach der Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Suspension bis zu 75 Massenanteile in % roten Phosphor enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Polyurethan-Dispersion etwa 40 Massenanteile in % des als Phlegmatisierungsmittel dienenden Polyurethans enthält.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5-7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der eingesetzte rote Phosphor eine Teilchengröße von 0,0001 mm-0,5 mm besitzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5-8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Gemisch nach Einstellen eines pH-Wertes von 8 und Zugabe der wäßrigen Polyurethan-Dispersion während 1 Stunde bei einer Temperatur von etwa 60°C rührt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5-9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Phlegmatisierungsmittel ein Polyester-Polyurethan ist.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5-10, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der Filtration bei Temperaturen von 80-120°C im Stickstoffstrom getrocknet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft phlegmatisierten, pulverförmigen, gut rieselfähigen roten Phosphor sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Roter Phosphor wird bekanntlich in der Pyrotechnik sowie zur Herstellung von Zündholzreibflächen benötigt und findet darüber hinaus Anwendung als Flammenschutzmittel für Kunststoffe wie z. B. Polyamide oder Polyurethane. In jedem der vorgenannten Anwendungsgebiete ist die Verarbeitung des pulverförmigen roten Phosphors auf Grund seiner leichten Entzündbarkeit erschwert. Insbesondere die bei der Verarbeitung des roten Phosphors bisher unvermeidliche Staubbildung birgt große Gefahren in sich, da bereits elektrostatische Entladungsfunken Staubexplosionen mit hoher Fortpflanzungsgeschwindigkeit auslösen können. Diese Gefahr ist um so größer, je feiner die Körnung des roten Phosphors ist. Feinpulverisierter roter Phosphor wird aber beispielsweise bei der flammwidrigen Ausrüstung von Kunststoffen benötigt.

Es ist gemäß der deutschen Patentschrift 1185591 bekannt, pulverförmigen roten Phosphor gegen die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit dadurch zu schützen, daß man ihn mit in feinverteilter Form vorliegendem Paraffin und/oder Wachs innig vermischt, anschließend die Mischung nur wenig über den Schmelzpunkt des Paraffins und/oder Wachses erhitzt und dann wieder abkühlt.

Weiterhin wird in der deutschen Auslegeschrift 2249638 (= US-A-3,974,260) die Phlegmatisierung des roten Phosphors mit Hilfe von bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssigen, reaktionsträgen und einen geringen Dampfdruck aufweisenden organischen oder silicoorganischen Verbindungen beschrieben. Der bevorzugte Konzentrationsbereich liegt bei 4 bis 10 Massenanteile in % an Phlegmatisierungsmittel. Dieser hohe Anteil an Phlegmatisierungsmittel schränkt die Verwendbarkeit des roten Phosphors deutlich ein. Darüber hinaus ist das vorbekannte Verfahren der Aufbringung des Phlegmatisierungsmittels durch inniges Vermischen der Komponenten mit erheblichen technischen Nachteilen behaftet.

Schließlich beschreibt die DE 3436161 A 1 einen phlegmatisierten, pulverförmigen roten Phosphor, welcher hergestellt wird, indem man in eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor eine wäßrige Emulsion der als Phlegmatisierungsmittel dienenden organischen Verbindung einträgt, worauf man das Gemisch nach Einstellen eines pH-Wertes von 5 bis 9 während 0,5 bis

3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt und schließlich den phlegmatisierten roten Phosphor nach der Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.

Bei der Einarbeitung eines derart phlegmatisierten roten Phosphors in Thermoplaste zeigte sich jedoch, daß trotz hoher Feinteiligkeit des eingesetzten roten Phosphors dieser im Thermoplast nicht homogen verteilt war. Die bei der Phlegmatisierung entstandenen „Agglomerate“ ließen sich auch bei der Extruderverarbeitung nicht zerteilen und waren als „Neste“ erkennbar, was vermutlich auf die Unlöslichkeit des Phlegmatisierungsmittels im Thermoplasten zurückzuführen ist.

Ziel der Erfindung

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird phlegmatisierter, pulverförmiger, gut rieselfähiger roter Phosphor zur Verfügung gestellt.

Die aufgezeigten Nachteile werden bei dem erfindungsgemäßen Mittel und der erfindungsgemäßen Verfahrensweise in überraschender Weise überwunden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Dervorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des bekannten Standes der Technik durch Phlegmatisieren des roten Phosphors zu beseitigen.

Gegenstand der Erfindung ist nunmehr phlegmatisierter, pulverförmiger, gut rieselfähiger, roter Phosphor, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er aus 95 bis 99,95 Massenanteile in % rotem Phosphor einer Teilchengröße bis zu 2 mm und 0,05 bis 5 Massenanteile in % Polyurethan als Phlegmatisierungsmittel besteht.

Der Polyurethan-Anteil als Phlegmatisierungsmittel kann vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Massenanteile in % betragen. Der rote Phosphor besitzt vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,001 mm bis 0,5 mm. Das Phlegmatisierungsmittel ist beispielsweise ein Polyester-Polyurethan.

Die Erfindung betrifft aber auch ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von phlegmatisiertem, pulverförmigem, gut rieselfähigem, rotem Phosphor, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine wäßrige Suspension des roten Phosphors mit einer Teilchengröße bis zu 2 mm nach Einstellen eines pH-Wertes von 5 bis 9 eine wäßrige Polyurethan-Dispersion einträgt, derart, daß auf 95 bis 99,95 Massenanteile in % roten Phosphor 5 bis 0,05 Massenanteile in % Polyurethan fallen, worauf man das Gemisch während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt, und schließlich den phlegmatisierten roten Phosphor nach der Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) die wäßrige Suspension bis zu 75 Massenanteile in % roten Phosphor enthält;
- b) die wäßrige Polyurethan-Dispersion etwa 40 Massenanteile in % des als Phlegmatisierungsmittel dienenden Polyurethans enthält;
- c) der eingesetzte rote Phosphor eine Teilchengröße von 0,0001 mm bis 0,5 mm besitzt;
- d) man das Gemisch nach Einstellen eines pH-Wertes von 6–8 und Zugabe der wäßrigen Polyurethan-Dispersion während 1 Stunde bei einer Temperatur von etwa 60°C rührt;
- e) das Phlegmatisierungsmittel ein Polyester-Polyurethan ist;
- f) nach der Filtration bei Temperaturen von 80 bis 120°C im Stickstoffstrom getrocknet wird.

Die erfindungsgemäße Phlegmatisierung in wäßriger Phase führt in überraschender Weise dazu, daß die angestrebten Effekte mit sehr geringen Gehalten an Phlegmatisierungsmittel erreicht werden.

Die nachfolgenden Beispiele und Tabellen dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

500 ml einer wäßig-alkalischen Phosphorsuspension mit einem Gehalt von 250 g rotem Phosphor (Teilchengröße 0,001 bis 0,4 mm) wurden auf 60°C erwärmt und durch Zugabe von 5%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Dann wurden 1,9 g *Astacin Finish PUD (BASF AG, Ludwigshafen, 40%ige, wäßrige, anionische Polyester-Polyurethan-Dispersion, die gemäß DE 2645779 hergestellt wurde) eingerührt. Die Suspension wurde anschließend eine Stunde bei 60°C gerührt und dann filtriert. Der Filtrückstand wurde mit Wasser gewaschen und anschließend bei 100°C im Stickstoffstrom getrocknet. Der Polyurethangehalt lag bei 0,31 Massenanteile in %. Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen des auf diese Weise phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch 3,8 g *Astacin Finish PUD eingesetzt wurden.

Der Polyurethangehalt lag bei 0,57 Massenanteile in %.

Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen des auf diese Weise phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch 6,5 g *Astacin Finish PUD eingesetzt wurden.

Der Polyurethangehalt lag bei 1,04 Massenanteile in %.

Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen des auf diese Weise phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch 10,0g *Astacin Finish PUD eingesetzt wurden.

Der Polyurethangehalt lag bei 1,43 Massenanteile in %.

Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen des auf diese Weise phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 5 (Vergleich)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch auf die Zugabe von *Astacin Finish PUD verzichtet wurde.

Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen dieses nicht phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 6 (Vergleich)

Es wurde analog Beispiel 1 der DE 3436161 A1 gearbeitet. Der analytisch ermittelte Gehalt an Phlegmatisierungsmittel (Di-2-ethylhexylphthalat) lag bei 0,42 Massenanteile in %.

Die Werte für die anwendungsbezogenen Ausprüfungen des auf diese Weise phlegmatisierten roten Phosphors sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Bestimmung der Rieselfähigkeit

Die Bestimmung der Rieselfähigkeit erfolgte mit dem in der DIN 53916 angegebenen Testgerät nach PFRENGLE (DIN 53916, Ausgabe August 1974: Bestimmung der Rieselfähigkeit von Pulvern und Granulaten).

Siehe auch: Tenside 12, 167 (1975)

Bestimmung der Staubbildung

Ein Relativvergleich der Staubbildung wurde mit Hilfe des Konimeters, Typ H-S, der Fa. Sartorius, Göttingen durchgeführt. Dieses Gerät ist von K. Guthmann, Stahl und Eisen 79, 1129 ff. (1959), beschrieben worden.

Zur Vorbereitung der Messung wurden 0,5g Probematerial in ein trockenes 50ml Wägegläschen mit Schliffdeckel eingewogen und 2 Minuten intensiv geschüttelt. Nach Entfernung des Deckels erfolgte die Messung des Phosphorstaubes in den in der Tabelle 2 angegebenen Zeitintervallen.

Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für die Rieselfähigkeit zeigen deutlich, daß das Rieselverhalten des erfindungsgemäß phlegmatisierten roten Phosphors besser ist als das des nach dem Stand der Technik phlegmatisierten roten Phosphors und auch des unphlegmatisierten roten Phosphors.

Gleichzeitig wird die Staubbildung, wie die Tabelle 2 zeigt, sehr wirkungsvoll reduziert. Bei vergleichbaren Gehalten an Phlegmatisierungsmittel ergibt das erfindungsgemäße Verfahren deutliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.